Bull. acad. sci. U.R.S.S.

# ИЗВЕСТИЯ
# АКАДЕМИИ НАУК СССР

## ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

POSTMASTER:
NOT DELIVERABLE PLEASE
NOTIFY E. J. CRANE, OHIO
STATE UNIV., COLUMBUS, O.
NO POSTAGE WILL BE SENT

Please return promptly to
Chemical Abstracts
OHIO STATE UNIV., COLUMBUS 10, O

1

ЯНВАРЬ - ФЕВРАЛЬ

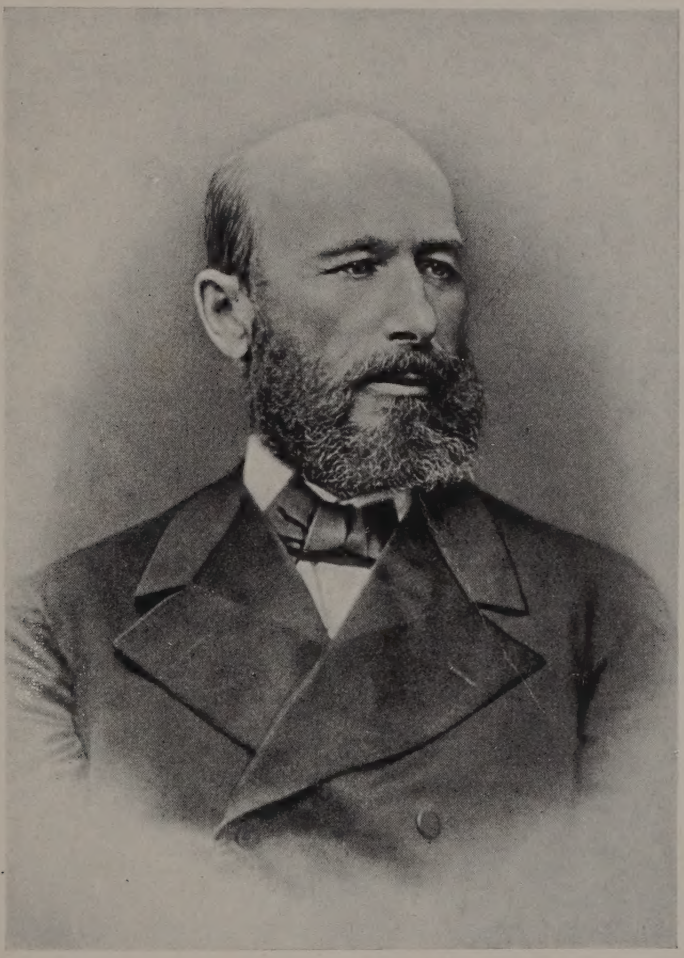
ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА · 1952

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

*М. М. ДУБИНИН* (редактор) *А. Ф. КАПУСТИНСКИЙ* (зам. редактора), *В. Н. КОНДРАТЬЕВ*, *И. Н. НАЗАРОВ* (зам. редактора), *А. Н. НЕСМЕЯНОВ*, *К. Т. ПОРОШИН* (секретарь), *И. И. ЧЕРНЯЕВ*.

Адрес редакции: Москва, Б. Калужская, 31
Отделение химических наук

11274



АЛЕКСАНДР МИХАЙЛОВИЧ
БУТЛЕРОВ

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1952, № 1

# 90 ЛЕТ ТЕОРИИ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ А. М. БУТЛЕРОВА*

19 сентября 1861 г., 90 лет назад, в Германии на съезде немецких натуралистов и врачей в г. Шпейере молодой русский химик Бутлеров сделал доклад под названием «О химическом строении тел». Доклад этот знаменовал наступление нового периода химической науки и явился поворотным пунктом в развитии теоретических представлений в области органической химии. Мне выпала высокая честь сделать сообщение по поводу этого выдающегося события в истории химии.

Раздумывая над вопросом, как лучше всего показать великое значение научного подвига, совершенного Бутлеровым, я пришел к заключению, что мне надлежит, насколько хватит у меня времени и умения, развернуть перед вами картину теоретических воззрений, и прежде всего теоретических воззрений и взглядов в области органической химии, которые господствовали в первой и в начале второй половины XIX столетия среди западноевропейских химиков, и на этом фоне показать те многочисленные препятствия и трудности, а затем и борьбу, которые пришлось преодолеть и выдержать Бутлерову, прежде чем его гениальная теория строения органических соединений получила право гражданства и утвердилась в науке.

В начале прошлого столетия среди химиков безраздельно господствовала электрохимическая теория Деви-Берцелиуса. Можно определенно считать, что электрохимическая теория обнимала все известные тогда типы химических соединений. По мнению Берцелиуса, каждое химическое соединение можно было представить состоящим из двух противоположно заряженных частей, причем в таких типических примерах, какими являлись щелочные соли сильных кислот, в составе соединений различали отрицательно заряженную часть или кислоту, например $SO_3$ (причем под кислотой Берцелиус разумел то, что теперь мы называем ангидридом кислоты), и положительно заряженное основание, например $K_2O$. По теории Берцелиуса в состав кислоты обязательно входил кислород, который считался тогда наиболее электроотрицательным элементом. Однако еще в 1810 г. Деви не мог обнаружить в составе галоидов кислорода, хотя галоиды и образовывали настоящие соли.

Сильный удар электрохимической теории Берцелиуса был нанесен работами французского химика Баптиста Дюма, который в 1834 г. обнаружил, что в органических соединениях, прежде всего в органических кислотах, например в уксусной кислоте, электроположительный водород в количестве одного, двух или даже трех паев может быть замещен на один, два или три пая электроотрицательного хлора без существенного изменения характера соединения. Это явление получило название металепсии. Одновременно эта реакция послужила для Дюма исходным пунктом для создания так называемой теории типов. Дюма, как известно, отличал типы химические и типы механические. Замечу, что приоритет открытия реакции металепсии оспаривал у Дюма французский химик Лоран.

---

* Доклад на общем собрании Отделения химических наук 26 сентября 1951 г., посвященном 90-летию со дня доклада А. М. Бутлерова «О химическом строении веществ».

Здесь уместно обратить ваше внимание на то, с какой трудностью новые факты и новые взгляды утверждаются в науке, с каким упорством представители старых взглядов, в данном случае знаменитый шведский химик Берцелиус, отстаивали свои научные теории и убеждения. Долгое время Берцелиус, вопреки очевидности, решительно отрицал сходство типов уксусной и трихлоруксусной кислот, указывая, что эти соединения по своим физическим свойствам не имеют ни малейшего сходства. На это, как казалось Берцелиусу, существенное возражение Дюма ответил статьей, где, между прочим, писал: «Я давно уже знаю, что замещение водорода в летучем соединении хлором делает вещество удельно более тяжелым, менее летучим и обладающим более плотным паром; поэтому ясно, что возражения Берцелиуса не относятся к высказанному мною взгляду».

Далее Дюма в своей статье писал: «Действуя на трихлоруксусную кислоту любой щелочью, я наблюдаю весьма замечательную реакцию: кислота распадается на два тела, на угольную кислоту, соединяющуюся со щелочью, и на свободный хлороформ... я был убежден и даже предсказал в своем мемуаре, что уксусная кислота будет способна к аналогичному превращению, т. е. что под влиянием избытка щелочи она превратится в угольную кислоту и углеводород формулы $C_4H_8$» (на современном языке $CH_4$, иначе метан А). «Значит,— замечает далее Дюма,— уксусная и трихлоруксусная кислоты обладают одинаковыми свойствами.... и принадлежат к одному органическому типу»*.

Расширяя понятие явления замещения, Дюма допускал, что в органических соединениях водород может замещаться не только хлором или другими элементами, но и сложными группами или, иначе, радикалами, которые в этих случаях играют, так сказать, роль настоящих элементов. В дальнейшем Дюма пришел к еще более широким выводам.

«До сих пор,— писал Дюма,— я рассуждал, как будто закон замещения мог иметь реальное приложение только к замещению водорода, что и было впервые наблюдено..., но можно заметить,— пишет далее Дюма,— и углерод... и, следовательно, в органическом соединении все элементы могут быть последовательно вытеснены и замещены другими».

Здесь необходимо заметить, что такое гиперболическое обобщение Дюма было в свое время подвергнуто жестокой и даже юмористической критике (я имею здесь в виду известное письмо Вёлера), но самый факт замещения одних элементов другими послужил новым исходным пунктом в развитии теоретических понятий в химии. Дальнейшим развитием теоретических представлений в химии, прежде всего в области органической химии, наука обязана французским химикам Жерару и Лорану. Жерар в 1841 г. получил кафедру органической химии в Монпелье и, приступая к изложению курса органической химии перед студенческой аудиторией, должен был встретиться со всеми теми трудностями, которые неминуемо вставали перед каждым ученым-преподавателем в ту пору развития органической химии, когда в результате быстрого развития препаративной синтетической химии и множества полученных новых веществ и открытых фактов накопившийся научный материал не мог быть охвачен все еще господствовавшей дуалистической теорией Берцелиуса.

Основные задачи и цели химика-исследователя были сформулированы Жераром в следующих словах: «Химия занимается изменениями вещества; ее внимание сосредоточено на превращениях, в этом ее основной характер; она исследует происхождения тел; она отмечает их прошедшее и указывает будущее; она следит за веществом в его различных фазах до его возвращения в первоначальное состояние, я не говорю до его кон-

* C. R. 9 (1839); C. R. 10, 149—178 (1840).

ца,— замечает Жерар,— потому что конца у него нет. Вещество не разрушимо, а только видоизменяется» (Introduction à la chimie unitaire.)

Заслугой Жерара в области развития теоретической химии было разграничение понятий атом, частица, пай, эквивалент. До Жерара химики довольно произвольно придавали различным элементам разные атомные веса; так, атомный вес кислорода одни принимали равным 8, другие — 16, атомный вес углерода 6 и 12 и т. д., что, конечно, отзывалось и на изображении формул соединений. Честь установления этих важнейших понятий химии Жерар разделил со своим другом и единомышленником Лораном. Лорану принадлежит важная идея принять за единицу сравнения в соответствии с гипотезой Авогадро — Ампера объем, занимаемый определенным количеством вещества в газообразном или парообразном состоянии.

Часто, или даже почти всегда, при изложении вопроса о разграничении понятий атом, частица, эквивалент, имена этих французских химиков историки упоминают вместе. Надо добавить, что их реформирующие всю химию работы имели и слабые стороны, в особенности это касалось определения атомных весов щелочных элементов, серебра и др.

Невозможность при состоянии техники эксперимента того времени сравнить объемы соединений щелочных металлов или серебра с соединениями других элементов в парообразном состоянии привели Жерара и Лорана к неправильным цифрам атомных весов многих элементов. Это последнее обстоятельство чрезвычайно подрывало веру химиков в целесообразность и полезность предлагаемой Жераром и Лораном реформы. Позднее упомянутые выше затруднения были преодолены итальянским химиком Канницаро, который воспользовался для определения атомных весов металлов определением плотности пара некоторых их летучих соединений и правилом Дюлонга и Пти.

На международном съезде химиков в г. Карлсруэ, в сентябре 1860 г., т. е. за год до доклада Бутлерова в г. Шпейере, после сообщения Канницаро была принята резолюция, в которой были изложены основания для разграничения понятий атом, частица, эквивалент. Атомные веса элементов, предложенные Канницаро, были приняты подавляющим большинством химиков и с тех пор прочно вошли в химическую науку.

Установленное Жераром и Лораном разграничение понятий атома и частицы и переход с четырехобъемных формул на двухобъемные позволили этим реформаторам химии изменить формулы огромного числа веществ и в связи с явлениями замещения, открытыми Дюма, энергично выступить против дуалистических представлений Берцелиуса. Последовательное применение Жераром нового понятия о частице привело его к созданию так называемой унитарной системы или теории.

Унитарная система и новые частичные веса сделали невозможным применение дуалистических формул Берцелиуса к таким соединениям, как, например, азотная кислота, едкие щелочи и многим другим. Радикалы, которые по прежним взглядам могли существовать как отдельные частицы (соединения), по новым взглядам представляли группы атомов, которые могли переходить из одного соединения в другое или замещать отдельные элементы.

Явление замещения и новое понятие радикалов позволили Жерару и одновременно Вильямсону рассматривать сложные соединения, как производные более простых. Отсюда появилась так называемая типическая теория, которая необычайно способствовала развитию синтетической органической химии.

Еще на одном химическом явлении я позволю себе остановить ваше внимание — это явление, которое получило название изомерии. В начале XIX столетия даже такие высокие умы, как Берцелиус, полагали, что свойства химических веществ определяются исключительно составом. Поэтому, когда в 1824 г. Либих и Вёлер установили состав гремучекис-

лого серебра и соответственно состав гремучей кислоты, а Вёлер точным анализом показал, что циановая кислота обладает таким же составом, как гремучая кислота Либиха и Гей-Люссака, это новое явление привлекло величайшее внимание химиков.

Берцелиус по этому случаю категорически заявил, что причину непонятного совпадения надо искать в неверных анализах. Подобного же взгляда держался первоначально и Либих. Однако позднее сам Либих подтвердил анализом тождество состава солей гремучей и циановой кислот. Вскоре примеры, подобные приведенным, стали умножаться, и сам Берцелиус признал наличие нового явления и дал ему название изомерии. Я не имею надобности вдаваться в излишние подробности, замечу лишь, что прошло немало времени, прежде чем явление изомерии химики отличили от полимерии и метамерии. Явление изомерии, как теперь нам хорошо понятно, должно было сыграть и действительно сыграло важнейшую роль в развитии учения о структуре органических соединений.

Следующим этапом, который приблизил химиков к постановке, а затем и решению проблемы строения органических соединений, явилось учение об атомности элементов. Честь установления понятия атомности элементов принадлежит английскому химику Франкланду. Франкланд еще в 1852 г. установил, что «сродство (иначе способность к насыщению) вступающих в соединение элементов всегда удовлетворяется одним и тем же числом соединяющихся с ними атомов независимо от химического характера последних».

Хотя первоначально Франкланд эту закономерность установил на неорганических соединениях, на производных азота, фосфора, сурьмы, мышьяка и олова, позднее немецкий химик Кольбе (в 1857 г.) путем чрезвычайно оригинальных и своеобразных рассуждений распространил идею Франкланда на углерод и признал таким образом углерод четырехатомным элементом, допуская одновременно и случаи двухатомности углерода, как, например, в окиси углерода, и даже случаи трехатомности.

Независимо от Кольбе немецкий химик Кекуле в том же 1857 г., исходя из совершенно других аргументов, также приходит к идее об атомности элементов и также признает четырехатомность или четырехосновность углеродного атома и в качестве простейших примеров приводит формулы метана и четыреххлористого углерода, принимая одновременно атомный вес углерода равным 6. В следующем, 1858 г. Кекуле делает чрезвычайно важный шаг и распространяет четырехатомность углерода на соединения, заключающие в своем составе несколько углеродных атомов, и таким образом приходит к идее цепеобразного сцепления углеродных атомов во многоуглеродистых соединениях. В своей статье «О конституции и метаморфозах химических соединений и о химической природе углерода» Кекуле, между прочим, писал: «для веществ, которые содержат несколько атомов углерода, надо принять, что, по крайней мере, часть атомов удерживается в соединении сродством углерода и что сами углеродные атомы соединяются друг с другом, причем, естественно, часть сродства одного из них связывается точно такою же частью сродства другого». Это правило сцепления углеродных атомов Кекуле распространяет и на случаи соединения углеродных атомов с другими многоатомными элементами, каковы, например, в простейших случаях кислород, азот.

Здесь я подхожу к самому ответственному месту моего доклада — именно к вопросу, как химики того времени представляли себе возможность изображать в формулах внутреннее строение химических молекул. Само собой разумеется, что в своем кратком историческом очерке я по недостатку времени и обширности темы многого не сказал.

Развитие химии, особенно органической, в период, предшествовавший созданию теории химического строения Бутлеровым, шло значительно более сложным путем, чем изображено мной выше. Достаточно здесь

вспомнить о экспериментальных исследованиях Вильямсона над образованием простых эфиров, исследований Жерара над образованием ангидридов органических кислот, приведших к принятию для этих соединений удвоенных частичных формул по сравнению с ранее принятыми.

Выработка представлений о многоосновности кислот Берцелиусом — Либихом, многоатомности алкоголей Бертло, Вюрцем и др. сыграли также важную роль в вопросах, связанных с формированием основных понятий химии, приведших к созданию теории химического строения. Еще Берцелиус и его последователи употребляли, как они говорили, «рациональные» формулы, которые, по их мнению, выражали химическую конституцию в смысле предсуществования в сложных веществах отдельных групп атомов или иначе — радикалов.

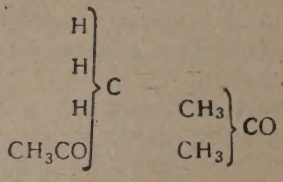
Жерар как глава нового направления в химии совершенно по-иному представлял себе значение рациональных формул. Рациональные формулы и конституцию соединений Жерар понимал больше в смысле различной реакционноспособности их соединений, нежели строения. Жерар учил и сам был убежден твердо, что химик может познавать вещество только во время химических реакций, т. е. тогда, когда оно перестает существовать как таковое, и таким образом химик может изучать и познавать только прошедшее и будущее вещества. В соответствии с только что сказанным, по Жерару, для каждого вещества можно написать столько рациональных формул, сколько вещество может испытывать различных видов превращений.

С другой стороны, теория типов и теория замещения приводила ее адептов часто к совершенно неверным выводам. Так, для этана как производного типа водорода допускалось существование двух изомеров: двухзамещенный водород — диметил и однозамещенный водород — водородистый этил, и лишь экспериментальными исследованиями Шорлеммера было доказано, что диметил и водородистый этил представляют одно и то же соединение. Однако и в дальнейшем произвольное пользование механизмом замещения приводило даже выдающихся химиков к выводам, не имеющим ничего общего с действительностью. В этом отношении особенно показательна деятельность одного из первоклассных немецких химиков, блестящего экспериментатора Г. Кольбе.

Кольбе был ярым противником новых идей Жерара и в своих теоретических концепциях во многих отношениях возвращался к старым идеям Берцелиуса, отрицая, однако, неизменность радикалов при химических превращениях. Кольбе, правда, в особом смысле стремился постигнуть «химическую конституцию» соединений, разумея под таковой химические отношения отдельных паев, а не расположение атомов относительно друг друга в пространстве, и постоянно выражал сомнение в том, что определение расположения атомов в пространстве когда-нибудь может сделаться доступным для изучения.Неправильные, хотя во многих отношениях и оригинальные, исходные теоретические предпосылки Кольбе, наряду с удачными предсказаниями в смысле существования неизвестных соединений, нередко приводили к столь же неправильным выводам. Пользуясь теорией замещения, Кольбе удачно предсказывает существование вторичного пропилового спирта и третичного бутилового спирта. Особо следует отметить, что при интерпретации явлений замещения Кольбе сделал одну дополнительную предпосылку, считая, что при замещении «коренной радикал», т. е. в простейшем случае тот углеродный атом, который находится в соединении, некоторым образом отличается, или, как выражался Кольбе, «доминирует» над атомом углерода, вступающим как заместитель. Исходя из сказанного, Кольбе, например, для ацетона считал возможным существование двух изомеров, обозначая в формуле углерод «коренного радикала» жирным шрифтом. Один изомер ацетона является, по Кольбе, дважды метилированной углекислотой, другой ацетилированным метаном

(фиг. 1). Действительность, разумеется, не могла подтвердить этих произвольных измышлений Кольбе.

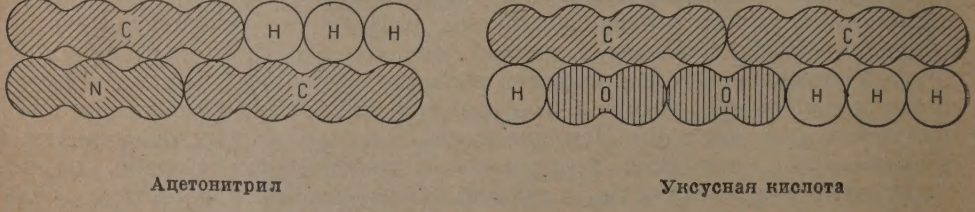
Здесь следует отметить, что Бутлеров высоко ценил как экспериментальные, так и теоретические работы Кольбе, считая, что лишь недоразумение и упорство в отстаивании своих взглядов мешали Кольбе примкнуть к новому научному течению. Однако наиболее интересна та научная позиция, которую занимал в злободневных вопросах химии




Фиг. 1. Формула Кольбе

Кекуле. Мной выше было сказано, что Кекуле принадлежит заслуга установления четырехатомности углеродного атома и его способности образовывать углеродные цепи. Позднее Кекуле дошел до признания необходимости рассматривать конституцию соединений, имея отправным пунктом природу элементов, выражающуюся прежде всего в их атомности. Таким образом, Кекуле подошел вплотную к проблеме строения органических соединений, но решительного шага не сделал. Такой вывод со всей очевидностью говорит о принципиальном отношении Кекуле к проблеме строения. В конце статьи в 1858 г. Кекуле пишет: «В заключение я считаю нужным отметить, что сам я рассуждениям подобного рода (т. е. рассуждениям о строении А) придаю лишь второстепенное значение...»

В дальнейшем Кекуле еще долгое время остается во власти идей Жерара и в своем известном учебнике органической химии, изданном в период 1859—1861 гг., он широко пользуется «рациональными» формулами в духе Жерара. Подтверждением сказанного могут служить следующие примеры: так, для уксусного альдегида Кекуле дает четыре формулы, для ацетона тоже четыре формулы и т. д. Лишь в виде исключения Кекуле в своем учебнике приводит несколько графических формул чрезвычайно тяжеловесных по начертанию. Эти формулы даны на фиг. 2.




Ацетонитрил Уксусная кислота

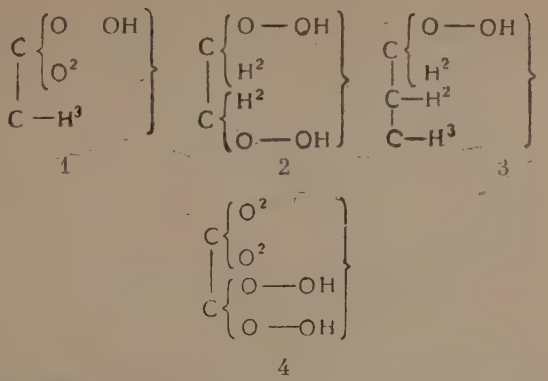
Фиг. 2. Формулы Кекуле

Почти одновременно с вышеуказанной статьей Кекуле появилась на трех языках статья английского химика Купера под заглавием «О новой химической теории». Купер, независимо от Кекуле, приходит к выводу о необходимости для проникновения в строение химических соединений и их превращений исходить из понятия атомности элементов.

Принимая для углерода атомность, равную 4 и 2, Купер постулирует следующие два положения:

1) Он (т. е. углерод А) соединяется с одинаковым числом эквивалентов водорода, хлора, кислорода, серы и т. д., которые могут взаимно замещаться, удовлетворяя свою способность к соединению.

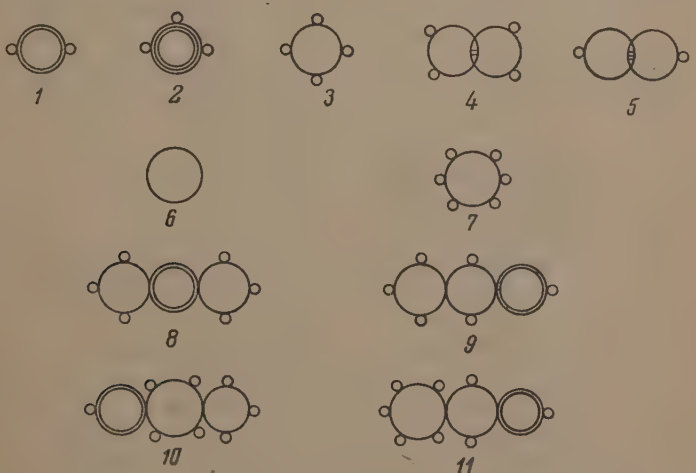
2) Он (т. е. углерод А) соединяется с самим собой... Исходя из этих двух основных положений, Купер дает в статье ряд примерных формул строения, во многом напоминающих современные формулы строения. Примеры формул Купера даны на фиг. 3.



Фиг. 3. Формулы Купера: 1 — уксусная кислота; 2 — этиленгликоль; 3 — н. пропиловый спирт; 4 — щавелевая кислота

Наряду с этим Купер в своей статье приводит ряд неверно изображенных формул, каковы, например, формулы щавелевой кислоты, глицерина и др. Научная деятельность Купера внезапно оборвалась и он не смог напечатать обещанную им вторую статью по вопросу о строении химических соединений.

Несколько позднее появилась в печати статья немецкого физика Лошмидта, где на основании чисто умозрительных соображений приводится огромное число, как Лошмидт пишет, «конституционных формул органической химии в графическом изображении». Сферы действия предполагаемых околоатомных сил Лошмидт изображал кружками различного диаметра. Для примера я привожу несколько формул Лошмидта (фиг. 4).



Фиг. 4. Формулы Лошмидта: *1* — вода; *2* — аммиак; *3* — метан; *4* — этилен; *5* — ацетилен; *6* — ядро бензола; *7* — бензол; *8* — диметиловый эфир; *9* — этиловый спирт; *10* — крезол; *11* — бензиловый спирт

Здесь мне хотелось бы особо отметить и подчеркнуть, что чисто умозрительные попытки Купера и Лошмидта в изображении строения органи-

ческих соединений, попытки, не основанные на экспериментальном материале и не подкрепленные никакими новыми фактическими данными, прошли почти незамеченными и потому не оказали, и не могли оказать, никакого влияния на развитие проблемы строения органических или, шире говоря, химических соединений.

Такова была бегло набросанная мною грубыми штрихами картина состояния теоретических воззрений в области химии в конце шестидесятых и начала семидесятых годов прошлого столетия. Чувствовалось приближение нового периода в развитии химии, но нужен был гений Бутлерова, чтобы перейти Рубикон и двинуть науку вперед.

Не следует, однако, думать, что Бутлерову легко удалось, как я выразился, перейти Рубикон. Еще в 1857 г., после возвращения из первой заграничной поездки, Бутлеров читал студентам курс органической химии по системе Жерара, но уже в 1859 г. Бутлеров говорит, что «пришло время идти дальше Жерара». К концу 1860 г. у Бутлерова во всем объеме созревает теория химического строения и он решает поделиться своими мыслями с западноевропейскими химиками.

Доклад под заглавием: «Einiges über die chemische Structur der Körper» — точный перевод «Нечто о химической структуре тел» — был прочитан Бутлеровым в химической секции 36-го съезда немецких естествоиспытателей и врачей, как сказано выше, 19 сентября 1861 г. в г. Шпейере. Доклад этот замечателен тем, что Бутлеров в нем впервые в истории химии со всей ясностью ставит вопрос о положении теоретической стороны химической науки и высказывает основные положения теории строения органических соединений.

Русский текст с некоторыми редакционными изменениями доклада Бутлерова был напечатан в 1862 г. в Ученых записках Казанского университета под заглавием: «О химическом строении веществ» в приложении к отчету Бутлерова о своей заграничной поездке.

В дальнейшем разрешите мне остановиться на наиболее важных моментах доклада Бутлерова. Это, прежде всего, определение понятия «химическое строение», которое Бутлеров в докладе формулирует следующим образом: «Исходя из мысли, что каждый химический атом, входящий в состав тела, принимает участие в образовании этого последнего и действует здесь определенным количеством принадлежащей ему химической силы (сродства), я называю химическим строением распределение действия этой силы, вследствие которого химические атомы, посредственно или непосредственно влияя друг на друга, соединяются в химическую частицу». Это определение Бутлерова настолько широко, что в основном оно не расходится с тем, что мы разумеем в настоящее время под химическим сродством в свете новейших представлений о строении атома и химической частицы.

В высшей степени также важным является то место доклада, где Бутлеров говорит о возможности судить о строении частиц вещества химическими методами и прежде всего методами синтеза органических соединений.

По этому поводу Бутлеров в своем докладе говорит: «Заключения о химическом строении веществ, по всей вероятности, можно всего лучше будет основывать на изучении способов их синтетического образования, — и, преимущественно, на таких синтезах, которые совершаются при температуре, мало возвышенной и, вообще, при условиях, где можно следить за ходом постепенного усложнения химической частицы».

Далее Бутлеров в докладе приводит восемь правил распознавания химического строения. «При настоящем положении знаний наших,— говорит Бутлеров,— распознаванию химического строения могут способствовать следующие правила, выведенные из фактов и отчасти уже принятые большинством химиков». Я не буду вдаваться в подробности и приводить эти восемь правил. Однако наиболее ответственным местом доклада

Бутлерова является вопрос о возможности рациональными формулами выражать строение того или иного вещества.

Как было кратко сообщено мной выше, термин рациональная формула различными химиками, в различные периоды развития химии понимался различно. Еще раз напомню, что, например, Жерар, а за ним Кекуле и многие другие химики считали возможным и необходимым выражать строение одного и того же вещества несколькими рациональными формулами. По этому принципиальному вопросу научная позиция Бутлерова резко отличалась от взглядов и убеждений всех его предшественников. Именно Бутлеров, в противоположность Жерару, Кольбе, Кекуле и другим химикам, считал возможным и необходимым выражать строение определенного соединения лишь одной рациональной формулой или, иначе, лишь одной формулой строения. В своем докладе Бутлеров так определяет содержание термина «рациональная формула»: «Если попытаемся теперь определить химическое строение веществ и если нам удастся выразить его нашими формулами, то формулы эти будут, хотя еще не вполне, но до известной степени настоящими рациональными формулами. Для каждого тела возможна будет в этом смысле,— говорит Бутлеров,— лишь одна рациональная формула, и когда сделаются известными общие законы зависимости химических свойств тел от их химического строения, то подобная формула будет выражением всех этих свойств».

Это место доклада и знаменует тот Рубикон, который перешагнул Бутлеров и дает нам право утверждать, что Бутлеров является истинным творцом теории химического строения. Чрезвычайно интересным и показательным при этом первом большом выступлении Бутлерова перед широкой научной аудиторией было отношение большинства присутствующих на съезде химиков к его докладу. Можно кратко сказать, что доклад Бутлерова был холодно принят аудиторией. «Из всех тогдашних химиков,— пишет по этому поводу Марковников,— только старик Гейнц и молодой приват-доцент Эрленмейер вполне усвоили себе новые взгляды и стали применять их в своих статьях; к ним скоро присоединился Вислиценус». Такое положение было чрезвычайно показательно — оно, несомненно, говорило о том разброде, который царил в умах западноевропейских химиков по самым основным вопросам теоретической химии.

По возвращении из заграничной поездки в Казань Бутлеров развивает кипучую научную деятельность, которая одновременно гармонично протекает в двух направлениях — теоретическом и экспериментальном. Прежде всего Бутлеров пишет ряд статей на русском, немецком и французском языках, где он более детально развивает свое новое учение о строении органических соединений.

Не довольствуясь развитием теоретических положений, Бутлеров приходит к заключению, что для успеха и признания его нового учения необходимо получение новых фактов, из него вытекающих, и он с необычайной энергией приступает, в более чем скромных условиях Казанской лаборатории, к обширным экспериментальным исследованиям. Главным результатом этого периода явился прежде всего знаменитый бутлеровский синтез триметилкарбинола, первого представителя класса третичных спиртов, существование и строение которых было предсказано Бутлеровым на основании его теории. Получение Бутлеровым первого представителя неизвестного класса третичных спиртов имело огромное значение для признания и укрепления теории химического строения.

В этот же период наивысшего подъема своих творческих сил Бутлеров приступает к изданию своего знаменитого учебника «Введение к полному изучению органической химии». Первый выпуск этого учебника на русском языке вышел в 1864 г.; все издание было окончено в 1866 г. В дальнейшем Бутлеров делает еще один важный шаг — он решает издать свой учебник на немецком языке. Немецкий перевод был издан в Лейпциге в 1868 г.

Издание на русском и немецком языках Бутлеровым своего руко водства по изучению органической химии, руководства, где впервы теория строения была последовательно проведена через все классы орга нических соединений, наряду с его блестящими исследованиями, о кото рых я только что говорил, в короткий срок изменили отношение западно европейских химиков к теории строения.

Теория строения Бутлерова не только была принята подавляющи большинством западноевропейских химиков, но, более того, западна наука, в лице прежде всего Кекуле, стала теперь оспаривать у Бутле рова приоритет в создании теории химического строения.

Однако уже все то немногое, что я успел рассказать об эволюции про блемы строения вещества, с несомненностью показывает, что не шатка и полная противоречий позиция Кекуле в этом вопросе, не абстракт ные идеи Купера и Лошмидта, а строго научная и строго логичная концеп ция Бутлерова явилась поворотным пунктом в развитии химической науки и я еще раз не могу не повторить, что начало нового этапа в развити теоретической основы органической химии было положено докладо Бутлерова 19 сентября 1861 г.

Тем удивительнее, что, правда, немногие, но даже крупные ученые, как например, французский химик Бертло, долгое время не признавал теории химического строения. Бертло, как известно, почти в течени всей своей долгой научной деятельности не признавал не только реаль ности атомов, но и считал вредным для развития химической науки поль зование атомистической гипотезой и в своих многочисленных статья применял исключительно эквиваленты. Такой позиция Бертло была в т времена, когда Менделеевым был открыт периодический закон и когд на основании этого закона были найдены неизвестные до тех пор элементы

Не менее удивительно, что творец периодического закона Менде леев, уже после открытия этого закона, долгое время критически отно сился к теории строения Бутлерова и предпочитал при изложени курса органической химии пользоваться модернизированной им теорие замещения. Наиболее упорным и последовательным противником теори химического строения был известный русский химик-органик Н. А. Мен шуткин.

В ряде докладов и статей, как, например, в статье, «Явления изомери и их объяснения», Меншуткин отстаивал явно устаревшие взгляды и все же Бутлерову пришлось не раз в ряде докладов и статей выступат в защиту теории химического строения. Из таких статей особенно заме чательна по строгости изложения и уничтожающей критике взглядо Меншуткина статья под заглавием: «Химическое строение и „Теория замещения“». Статья эта была напечатана в 1885 г., т. е. за год до неожи данной кончины Бутлерова.

Добавлю, что когда я в 1898 г. слушал курс органической химии у Зайцева, то в качестве руководства он рекомендовал студентам последне издание «Лекций по органической химии» Меншуткина (1896 г.). В этом издании лекции Меншуткина излагались на основе теории химического строения Бутлерова и в нескольких местах подчеркивалось значени теории строения. Так был побежден последний противник теории Бут лерова.

В заключение моего доклада мне хотелось бы кратко остановиться на вопросе, как Бутлеров смотрел на значение теории и эксперимента области опытных наук. Бутлеров представляет редчайший тип ученого в котором гений теоретика счастливо сочетался с блестящим экспери ментатором, и потому мнение Бутлерова по этому вопросу представляется особенно ценным.

Мне кажется, что почти исчерпывающий ответ по этому поводу был дан в некрологе, написанном Бутлеровым по случаю кончины академи ка Фрицше. Вот что было написано Бутлеровым: «В химии привыкл

приписывать честь открытия тому преимущественно, кто его сделал фактически, а не тому, кто предсказал его на основании теории. Теории наши еще далеки от совершенства; они рождаются и падают, последовательно захватывая все бóльший и бóльший круг явлений, но каждая теория в свое время ведет к предвидению новых фактов, к открытию. Установить теорию — это серьезная заслуга; предсказать факт на основании готовой теории — это то, что доступно каждому химику и что требует немногих часов времени; но фактическое доказательство или опровержение такого предсказания потребует целых месяцев, иногда годов физических и умственных усилий».

*А. Е. Арбузов*

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1952, № 1

# РАЗВИТИЕ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ В СВЕТЕ УЧЕНИЯ А. М. БУТЛЕРОВА *

90 лет назад, 19 сентября нового стиля 1861 г., молодой русский химик из далекой Казани Бутлеров на международном съезде в Шпейере сделал доклад на тему: «Нечто о химическом строении веществ», в котором изложил свои взгляды на природу органических соединений, теорию, которая была названа им «теорией строения органических соединений». Этот доклад знаменует целую эпоху в развитии органической химии. Новое учение, навсегда связанное с именем великого русского химика Бутлерова, обусловило поразительное развитие органической химии и тесно связанной с ней органической химической промышленности на протяжении всего последующего времени. В течение почти столетия она является той путеводной звездой, которая ведет исследователей вперед среди причудливого лабиринта органических соединений. Стройность грандиозной системы органических соединений, основанной на немногих простых положениях: валентности элементов, способности углеродных атомов соединяться в длинные цепи и распределении атомов в пространстве, согласно правилам валентности, невольно поражает и изумляет каждого, кто знакомится с органической химией.

А еще сравнительно незадолго до возникновения теории строения Бутлерова, всего за 26 лет, Вёлер писал Берцелиусу: «Как раз теперь органическая химия может свести человека с ума. Она производит на меня впечатление первобытного тропического леса, полного занимательных вещей, чудовищных и безграничных зарослей, из которых нельзя выбраться, в которые страшно вступить». Как же случилось, что эти чудовищные, безграничные заросли первобытного тропического леса органических соединений были превращены в стройную систему в такой короткий период?

Огромный экспериментальный материал, накопленный химиками-органиками, получил ясность и был приведен в строгий порядок благодаря теории строения. Трудно назвать другую теорию, которая обладала такой способностью предсказывать, какой обладает теория строения органических соединений Бутлерова. Десятки, сотни тысяч соединений, предсказанных теорией строения, были получены и послужили блестящим подтверждением правильности этой теории. Вся современная органическая химия с ее более чем миллионом соединений зиждется на теории строения органических соединений Бутлерова. Труды Бутлерова, основоположника теории строения органических соединений, подняли на небывалую высоту русскую химическую науку.

Немного можно назвать научных обобщений, которые оказались столь плодотворными, как теория строения органических соединений. Основные положения теории строения органических соединений Бутлерова далеко вперед определили пути развития органической химии. Теория строения Бутлерова оказала сильное, плодотворное влияние и на

* Доклад на общем собрании Отделения химических наук 26 сентября, 1951 г. посвященном 90-летию со дня доклада А. М. Бутлерова «О химическом строении веществ».

области неорганической химии и физической химии. За 90 лет своего существования от Бутлерова и до наших дней теория строения прошла сложный путь своего развития. Не раз факты, казалось, не согласовались с теорией строения, противоречили ей, но это несогласие оказывалось кажущимся и в дальнейшем приводило лишь к укреплению, углублению и расширению теории строения. Первоначально теория строения изображала структуру органических соединений в виде плоскостных формул. Однако в 1863 г., т. е. за 11 лет до высказывания Вант-Гофа и ле-Беля, Бутлеров писал: «Если атомы действительно существуют, то я не вижу, почему все наши попытки определить их пространственное расположение должны быть, как это утверждает Кольбе, напрасны, почему будущее не сможет научить нас производить подобные определения». Таким образом, Бутлеров предвидел возникновение стереохимии.

Не прошло и двух десятков лет со дня возникновения теории строения, как явилось учение о пространственном расположении атомов в молекуле. Появилось оно в результате кажущегося несоответствия между количеством изомеров, предсказанных на основании положений классической теории строения, и фактическим количеством изомеров. Стереохимия явилась как неизбежное следствие и развитие теории строения Бутлерова и дала неоценимые результаты в деле познания органических веществ, а затем и неорганических соединений. Учение об асимметрическом атоме, как причине появления оптической деятельности у некоторых органических веществ, стереоизомерии непредельных и циклических соединений, чрезвычайно расширили наши представления о структуре органических соединений.

Открытие наличия оптической деятельности у соединений, не содержащих асимметрических атомов, как это имеет место в случае инозита и некоторых производных дифенила, дало новый материал для познания геометрии молекул. Учение о пространственном расположении атомов в молекуле привело не только к установлению стереоизомерии различных типов, оно распространилось также и на вопрос о влиянии структуры на реакционную способность органических соединений, один из кардинальных вопросов органической химии, введя понятие о пространственных затруднениях при химических превращениях.

Рассмотрение свойств кольчатых соединений, с точки зрения несколько упрощенных геометрических представлений, привело к гипотезе натяжения, до известной степени объяснившей различие в свойствах указанных органических веществ в зависимости от числа членов в кольце. Однако и в этом случае свойства ряда кольчатых соединений не находились в полном соответствии с гипотезой натяжения, как это было в случае пяти- и шестичленных колец и, особенно, в случае многочленных колец, содержащих 15—20 атомов в кольце. Открытие существования многочленных колец и их удивительная прочность подтвердили необходимость рассматривать расположение атомов в кольце не в плоскости, а в пространстве. Все эти данные свидетельствуют о том, что структурные формулы Бутлерова не являются сухими неподвижными схемами, как это может казаться на первый взгляд.

Структурные формулы отражают молекулы не в их статике, а в динамике. Именно так рассматривал молекулы Бутлеров. «В настоящее время,— пишет Бутлеров,— мы смотрим на химическое соединение не как на что-либо мертвое, неподвижное, мы принимаем, напротив, что оно одарено постоянным движением, заключенным в его самых мельчайших частицах, частные взаимные отношения которых подлежат постоянным переменам, суммируясь при этом в некоторый постоянный средний результат». На примере образования многочленных колец можно показать, как рассмотрение пространственного расположения атомов в молекуле, в их постоянном движении, позволяет не только объяснить свойства молекул, но и предсказать те условия, которые особенно будут

благоприятствовать образованию таких молекул, которые обычно получаются с большим трудом.

Я хочу указать на применение принципа большого разведения при синтезе многочленных колец. Замыкание многочленного кольца при длинных нитевидных молекулах с двумя функциональными группами на концах цепи мало вероятно, так как имеется малая вероятность того, что при колебательных движениях нитевидной молекулы концы цепи настолько близко подойдут друг к другу, что станет возможным замыкание кольца. Значительно выше вероятность встречи функциональных групп разных молекул, что приведет к образованию полимеров линейного строения. Разбавляя исходное бифункциональное соединение инертным растворителем, можно уменьшить вероятность встречи функциональных групп разных молекул и увеличить возможность подхода на близкое расстояние конечных функциональных групп одной и той же молекулы и тем самым увеличить вероятность замыкания многочленного кольца. Применяя этот принцип большого разведения, беря, например, 1,5 г исходного вещества, разбавленного 9 л растворителя, удалось получить высокие выходы многочленных колец.

Мне кажется, эти примеры наглядно показывают, что теория строения органических соединений Бутлерова, обогащенная пространственными представлениями, правильно отражает состояние молекул в их движении. Распространение выводов теории строения и стереохимических представлений на минеральные соединения, несомненно, оказало глубокое влияние на возникновение и развитие координационной теории. В основе учения Бутлерова лежит представление о связи атомов в молекуле, согласно правилам валентности.

Для углерода, основного элемента органических веществ, после некоторых колебаний химики пришли к признанию постоянного числа валентности, равного четырем. Исключение составляла окись углерода. Однако в дальнейшем пришлось признать наличие двухатомного углерода для целых классов органических соединений изонитрилов и производных гремучей кислоты. В 1900 г. впервые была открыта возможность существования трехвалентного углерода на примере трифенилметила, а позднее — существование других элементов с анормальной валентностью. Свободные радикалы трехвалентного углерода, двух- и четырехвалентного азота удалось получить лишь с тяжелыми ароматическими радикалами.

Все попытки получения свободных радикалов алифатического ряда неизменно кончались неудачей. В 1929 г. был получен свободный радикал метил и тем самым доказана возможность существования простейших алифатических радикалов. Стала понятной и причина прежних неудач. Радикал метил оказался чрезвычайно недолговечным. Жизнь его оказалась весьма короткой; полупериод жизни всего 0,006 сек. Органическая химия обогатилась интересной, своеобразной группой соединений. Первоначально казалось, что эта группа органических соединений является весьма ограниченной, замкнутой узким кругом условий их образования и существования. Однако дальнейшее развитие этой области органической химии показало обратное.

Оказалось, что простейшие свободные радикалы, производные трехвалентного углерода, образуются в ряде процессов, важных как с теоретической, так и с практической стороны, и играют в них существенную роль. Свободные радикалы играют большую роль при пирогенетическом разложении органических веществ, при процессе крекинга. Огромную роль свободные радикалы играют при разнообразных реакциях окисления, в особенности самоокисления. Выдающаяся роль принадлежит свободным радикалам при различных процессах полимеризации, приводящих к получению продуктов огромного практического значения. Свободные радикалы принимают существенное участие в фотохимических про-

цессах, реакциях диазосоединений, каталитического галоидирования и многих других. Свободные радикалы, существование которых в момент открытия трифенилметила казалось столь маловероятным, не согласующимся с представлениями теории строения, в дальнейшем послужили лишь к ее развитию и обогащению.

Говоря о развитии органической химии за период с момента возникновения теории строения до настоящего времени, нельзя не отметить те успехи, которые были сделаны за эти 90 лет в изучении высокомолекулярных соединений как природных, так и синтетических. Химия высокомолекулярных соединений стала развиваться значительно позднее, что весьма понятно, если принять во внимание те трудности, которые встречали исследователи при их изучении. Эти трудности были обусловлены в значительной степени самой природой высокомолекулярных соединений, что приводило к тому, что применение к ним обычных методов органической химии не давало в большинстве случаев положительных результатов.

Способность большинства высокомолекулярных соединений давать лишь коллоидные растворы и неправильная первоначальная трактовка данных рентгенографического анализа их привела еще недавно к широко распространившемуся взгляду, приписывавшему высокомолекулярным соединениям особенный, отличный от других органических соединений, принцип строения. Высокомолекулярные соединения стали рассматривать, как построенные из маленьких высокоассоциированных ячеек, и коллоидные растворы высокомолекулярных соединений состоящими из мицеллярно построенных коллоидных частиц. Поэтому казалось, что теория строения органических соединений не имеет в этой области того значения, которое она имеет для низкомолекулярных соединений. Казалось, что для большинства высокомолекулярных соединений вопрос о выяснении строения этих веществ и их коллоидных растворов является задачей скорее коллоидной химии, нежели органической. Однако это оказалось не так и для большинства типичных высокомолекулярных соединений как природных, так и синтетических: применение к ним теории строения оказалось справедливым и плодотворным.

В настоящее время вполне очевидно, что гигантские молекулы высокомолекулярных соединений являются настоящими макромолекулами. Тысячи углеродных атомов могут соединяться между собой, образуя длинные нитевидные молекулы или причудливые трехмерные сетчатые структуры. Органическая химия обогатилась новой областью колоссального теоретического и практического значения — химией высокомолекулярных соединений, а теория строения — новыми представлениями и понятиями, как, например, понятием о полимергомологических рядах, и другими.

Говоря об успехах развития органической химии, нельзя хотя бы очень кратко не упомянуть о достижениях в деле изучения природных веществ, играющих огромную роль в жизнедеятельности животных и растительных организмов. Если в конце прошлого века и в начале настоящего столетия были сделаны фундаментальные исследования в познании природы соединений, встречающихся в природе в больших количествах, то последние 20—30 лет характеризуются большими успехами в изучении веществ, образующихся в живых организмах в ничтожных количествах, но играющих важнейшую роль в их жизнедеятельности. Я имею в виду успехи в познании природы витаминов, гормонов, антибиотиков.

Характерной особенностью этих исследований является переход от больших количеств исходных продуктов, выражаемых тысячами килограммов, к ничтожным количествам конечных продуктов,. выражаемым граммами, а иногда десятыми, сотыми и даже тысячными долями грамма. Благодаря развитию микроанализа и приемов работы с очень малыми количествами вещества стало возможным устанавливать структуру слож-

ных веществ, имея их в количестве, которого раньше нехватало для производства даже одного элементарного анализа.

Следует отметить, что если, с одной стороны, органическая химия дала в руки медицины мощное оружие в борьбе против различных заболеваний в виде различных лекарственных препаратов и помогла зачастую выяснить характер тех процессов, которые сопровождают различные отклонения от нормального функционирования организма, то, с другой стороны, запросы практики стимулировали исследования в определенных разделах органической химии, что приводило к их быстрому развитию. В качестве примера могу указать на то влияние, которое имела проблема экспериментального рака на развитие химии полиядерных соединений ароматического характера, изучение природы половых гормонов и стероидов на химию гидрированных производных фенантрена и близких к ним продуктов.

Изучение природы витаминов и задача их синтеза привели к усиленной разработке некоторых разделов химии гетероциклических соединений. Иногда, как это было в случае сульфамидных препаратов, были синтезированы многие тысячи новых соединений, с тем чтобы из них лишь десяток применить в широкой лечебной практике. Все эти успехи органической химии стали возможны лишь на базе теории строения Бутлерова.

В основу теории строения органических соединений Бутлерова была положена мысль о том, что «химическая природа сложной молекулы определяется природой и количеством ее элементарных составных частей и ее химической структурой». Под химической структурой часто ошибочно понимают только взаимное расположение атомов в молекуле, соединенных согласно правилам валентности. Однако сущность теории строения Бутлерова заключается не только, или вернее не столько, в одной связи атомов в молекуле согласно правилам валентности. Взгляды Бутлерова на строение органической молекулы были шире и глубже.

Еще в докладе на международном съезде в Шпейере в 1861 г. Бутлеров говорил о том, что атомы, посредственно или непосредственно влияя друг на друга, соединяются в химическую частицу — молекулу. Мысль о взаимном влиянии атомов в молекуле, как непосредственно соединенных друг с другом, так непосредственно друг с другом и не соединенных, неоднократно высказывалась Бутлеровым. Более полно эта мысль Бутлерова была в дальнейшем развита его выдающимся учеником и последователем Марковниковым. В своей знаменитой диссертации: «Материалы по вопросу о взаимном влиянии атомов в химических соединениях» (1869 г.) Марковников писал: «Вопрос о влиянии элементарных атомов на направление химических реакций сложного тела принадлежит к числу самых животрепещущих вопросов современной химии и, как уже заметно, овладевает более и более вниманием химиков». Этот вопрос о взаимном влиянии атомов в молекуле органического вещества, о влиянии структуры на реакционную способность молекулы и в настоящее время остается одним из самых животрепещущих, кардинальных вопросов современной органической химии.

Ни Бутлеров, ни Марковников не могли объяснить механизм передачи взаимного влияния атомов в молекуле. Не могли объяснить, что скрывается под черточкой, которой обозначали связь атомов в молекуле между собой. Естественно, что при состоянии знаний того времени трудно было бы и требовать от теории строения ответа на подобного рода вопросы.

Вместе с тем, отдельные химические связи в формуле строения не были для химика-органика одинаковы, хотя и обозначались одним и тем же изображением — черточкой.

Формальный язык теории строения — черточка, изображающая простую связь между атомами, или черточки, изображающие двойную связь или тройную связь, слишком беден, чтобы отразить все разнообразие в химическом поведении тех или иных атомов или группы атомов в моле-

куле органического вещества. Это разнообразие химического поведения атомов или группы атомов для химика-органика ассоциируется с общей структурой молекулы и является отражением богатого экспериментального материала, накопленного органической химией, хотя непосредственным изображением черточкой, как таковой, и не отображается.

Химики-органики давно уже чувствовали несовершенство языка классической теории строения, что привело к возникновению добавочных гипотез осциллирующих валентностей, парциальных валентностей и пр. Однако и эти дополнительные гипотезы не могли объяснить удовлетворительно те богатые экспериментальные данные, которые давала бурно развивающаяся органическая химия. Можно указать как на пример, как был разочарован в своей гипотезе парциальных валентностей Тиле, на пессимистические выводы Вислиценуса, когда он обобщил работу всей своей жизни над таутомерией. Богатый опытный материал химики-органики объединяли в виде так называемых правил. Так возникло правило Марковникова, правило Эльтекова, Зайцева, Попова и др.

Однако несмотря на несовершенство языка теории строения химики-органики, пользуясь теорией строения, смогли правильно установить строение сложнейших органических соединений; правильно установить строение даже и тогда, когда реакции, используемые как средство установления строения молекулы, идут анормально и сопровождаются перестройкой, иногда кардинальной перестройкой скелета молекулы. Таковы реакции, идущие со всякого рода изомеризациями и перегруппировками. К числу таких работ принадлежат классические работы ученика Бутлерова — Вагнера в области терпенов, работы Демьянова по изомеризациям циклов и многие другие. Эти случаи, как будто на первый взгляд не согласующиеся с выводами теории строения, послужили лишь к дальнейшему укреплению и расширению теории строения.

Со времени доклада Бутлерова в Шпейере прошло 90 лет. За этот период были сделаны величайшие открытия в познании материи. Атом оказался сложной системой. Изменились и углубились наши представления о природе химической связи. Расширились и обогатились наши представления о структуре органических молекул, о механизме протекания химических процессов. Все эти успехи, новые представления, должны были найти отражение в теории строения органических соединений. Развитие знаний о строении атома вызвало необходимость связать эти представления с классической теорией строения, что и было сделано. Постепенно электронные представления все больше и больше стали проникать в органическую химию. Первоначально электронные формулы были простым пересказом классических формул строения на электронный язык. В дальнейшем электронные представления привели к обоснованию причин неравнозначности ковалентных связей, обуславливаемой взаимным влиянием атомов или групп атомов в молекуле. В основу этих представлений было положено понятие об электронных смещениях, происходящих под влиянием внутренних или внешних причин. Представление о смещении электронов, характеризующее состояние поляризации и поляризуемости молекул, т. е. распределение электронной плотности в молекуле, позволило нагляднее представить картину взаимного влияния атомов в молекуле и передачи этого влияния. Оно позволило в известной степени разъяснить особенности поведения сопряженных систем двойных связей, ароматических соединений и других и привело к открытию явления винилогии.

Понятия об изменении электронной плотности в различных частях молекулы под влиянием внутренних или внешних причин позволило наглядно представить сущность правила Марковникова, правила Эльтекова, ориентирующего влияние заместителей в бензольном кольце. На основании представления о распределении электронной плотности в молекуле были выработаны понятия об электродонорном (нуклеофильном) и электро-

акцепторном (электрофильном) характере реагентов. Эти представления являются шагом вперед в развитии теории строения Бутлерова, в учении о взаимном влиянии атомов в молекуле, связи между строением молекулы и ее реакционной способностью. Эти представления, однако, далеко не являются совершенными. Они позволяют дать лишь качественное объяснение явлению взаимного влияния атомов, связанных в молекулу. Способ изображения распределения электронной плотности несовершенен. Он страдает большими недостатками, основным из которых является возможность истолковывать при этом способе обозначения состояния молекулы органического соединения как с точки зрения материалистического учения Бутлерова, так интерпретировать его в духе идеалистического учения так называемой «теории резонанса».

Первоначально представлением об электронных смещениях стремились отобразить экспериментальные данные о влиянии атомов или групп атомов, входящих в состав молекулы, на поведение молекулы в целом. В дальнейшем, однако, виднейший представитель этой школы, английский химик Ингольд, всецело встал на позиции порочной, идеалистической концепции электронного резонанса.

Существенную роль в развитии наших представлений о природе химического сродства и строении органических молекул сыграло применение к химии квантовой механики. Квантовая химия позволила создать новые представления о природе химической связи.

Применение квантовой механики к вопросам теории строения привело к физическому обоснованию ряда основных положений этой теории. Квантовая химия объяснила природу насыщаемости химической связи, тетраэдрическую конфигурацию атома углерода в предельных соединениях, характерные особенности кратных связей. Некоторые предсказания квантовой химии получили экспериментальное подтверждение, как, например, влияние компланарности на свойства молекул с сопряженными связями.

Область применения квантово-механических расчетов, однако, ограничена лишь простейшими молекулами; квантово-механические расчеты многоатомных молекул чрезвычайно приближенны и получаемые при их помощи количественные результаты на являются надежными. Поэтому эти расчеты допускают только общие качественные выводы, позволяющие толковать ряд особенностей сложных молекул. Указанные успехи в развитии наших представлений о природе органических молекул, о протекании химических превращений этих молекул основываются на дальнейшем развитии и углублении учения Бутлерова.

В последние 10—15 лет были сделаны попытки ревизии основ теории строения Бутлерова, якобы не способной объяснить свойства органических соединений, дать правильное представление об истинном характере процессов, обуславливающих протекание химических реакций. Эти попытки исходили от сторонников «теории резонанса», долженствующей, по мнению сторонников «теории резонанса», заменить теорию строения Бутлерова. Эта «теория» претендовала на ведущую роль в органической, физической и неорганической химии, на роль универсальной теории, непосредственно вытекающей из современных квантово-механических представлений. Теория эта получила широкое распространение среди зарубежных химиков, а также среди некоторой части советских химиков.

В течение последних 2—3 лет «теория резонанса» была подвергнута детальному разбору и справедливой критике советскими учеными на ряде дискуссий и совещаний и на страницах печати. В результате дискуссий и обсуждений с полной очевидностью выявилась порочность этой «теории», ее идеалистический характер, вред, нанесенный «теорией резонанса» делу развития учения о химическом строении, отвлекшей некоторых ученых от правильного направления и создавшей вредную иллюзию объяснения наблюдаемых фактов, оставшихся на деле не объясненными.

Характеризуя развитие теории строения органических соединений, считаю необходимым указать на роль физических и физико-химических методов в изучении структуры органических соединений. Физические методы исследования структуры органических веществ оказали и оказывают в настоящее время неоценимую помощь в деле познания природы органических веществ. Спектроскопические, электронографические, рентгенографические методы, метод измерения дипольных моментов позволили определить все основные параметры органических молекул. Они позволили определить конфигурацию атомов, соединенных в молекулу, найти величину валентных углов; с точностью до сотых ангстрема определить межатомные расстояния, охарактеризовать распределение электронной плотности в различных частях молекулы. Магнитные методы исследования являются наилучшими для обнаружения свободных радикалов.

Физические методы имеют огромное значение в изучении высокомолекулярных соединений, каталитических процессов и многих других. Физические методы исследования структуры органических соединений подтвердили те положения, которые были положены в основу теории строения, и послужили вескими доказательствами правильности этой теории. Структура молекул органических соединений — понятие, легшее в основу представлений Бутлерова,— реальная действительность. Мы не только убедились, что атомы соединены между собой, согласно правилам валентности, как это следует из теории строения Бутлерова, но мы можем эти расстояния между атомами измерять с точностью до миллионных долей миллиметра.

При помощи пучка электронов мы можем почти фотографировать молекулы органических соединений. Изображения структуры сложнейших органических молекул, как, например, фталоцианинов, сделанные на основе расшифровки электронограмм, точно совпали со структурной формулой, основанной на классической теории строения Бутлерова. В качестве примера можно привести фталоцианин платины.

На фиг. 1 изображена структурная формула фталоцианина платины, построенная согласно теории Бутлерова. На фиг. 2 изображена электронограмма этого же соединения.

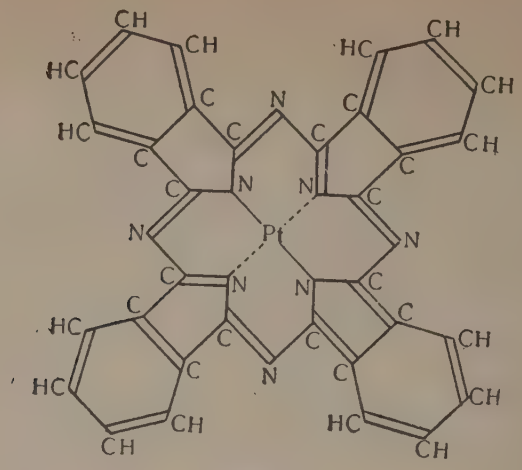
Для еще большей наглядности поразительного совпадения формулы строения фталоцианина платины с электронограммой его на фиг. 3 формула строения фталоцианина нанесена на электронограмму.

90 лет прошло с тех пор, как была создана теория строения, и она попрежнему остается основой современной органической химии и еще долгое время будет фундаментом наших знаний органических веществ. Почти столетие теория строения является путеводной нитью для органической химии. Немного можно назвать научных обобщений, которые незыблемо стояли столь длительное время.

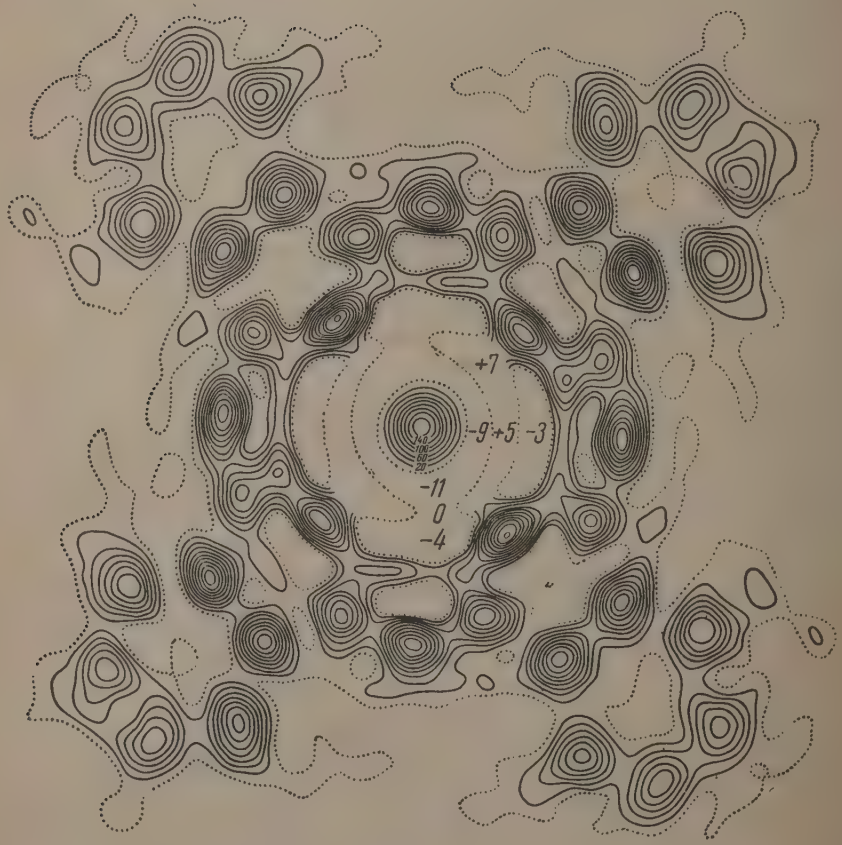
В чем же причина такого значения теории строения?

Огромное значение теории строения Бутлерова и ее незыблемость заключаются в том, что в основе ее лежит правильное отображение реального мира в ее материалистическом характере. Правильность теории строения проверялась неисчислимое число раз и проверяется в настоящее время практикой. Проверка эта производилась и производится как в лабораториях, так и в промышленности при получении органических веществ в гигантских масштабах на заводах. И поныне теория строения Бутлерова дает органической химии мощный стимул для ее дальнейшего развития.

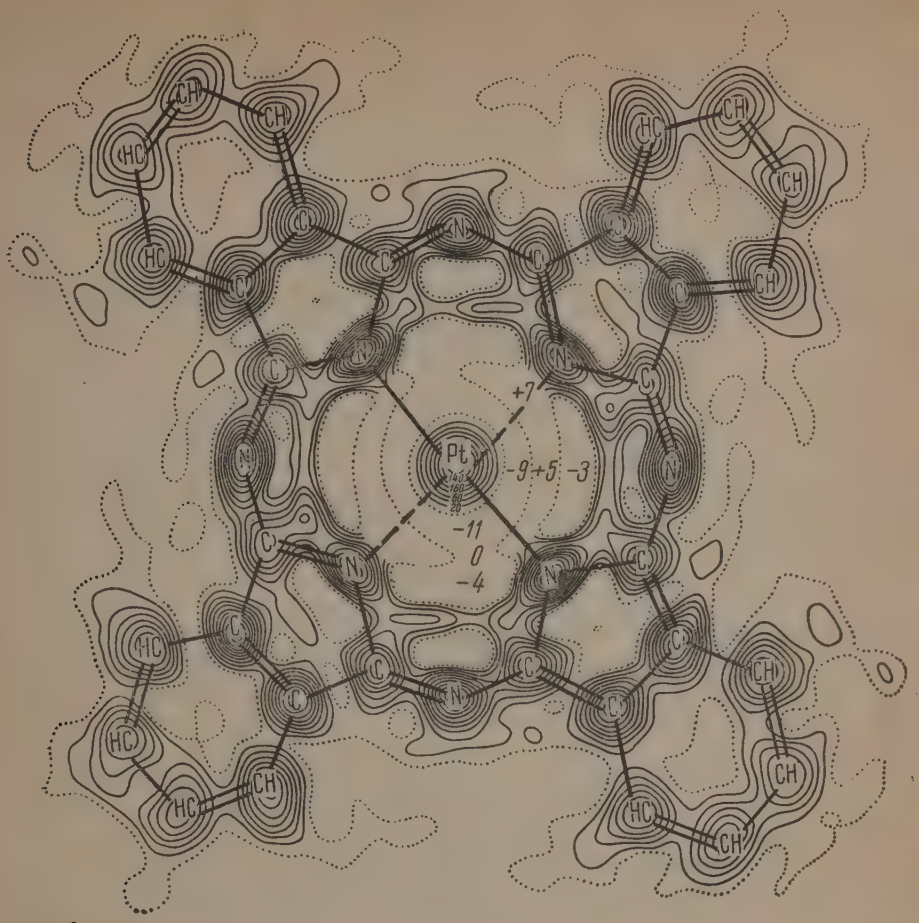
Однако, как ни велики успехи органической химии, как ни велико значение теории строения, мы должны помнить замечательные слова ее основоположника Бутлерова, который, говоря о роли теории в научных исследованиях, писал: «Только при посредстве теории знание, слагаясь в связное целое, становится научным знанием; стройное соеди-




Фиг. 1




Фиг. 2




Фиг. 3

нение фактического знания составляет науку. Но как бы ни была совершенна теория, она только приближение к истине».

Перед нами, советскими химиками, стоит большая, благородная задача: творчески расширять и углублять учение великого русского химика Бутлерова. Мы должны изучать то богатство, которое оставлено нам Бутлеровым в его трудах. Дальнейшее развитие теории строения А. М. Бутлерова приведет органическую химию в нашей стране к еще большему расцвету, достойному той великой эпохи, в которой мы живем,— эпохи строительства коммунизма.

*Б. А. Арбузов*

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1952, № 1

Б. А. НИКИТИН и М. П. КОВАЛЬСКАЯ

# О СОЕДИНЕНИЯХ БЛАГОРОДНЫХ ГАЗОВ И ИХ АНАЛОГОВ С ФЕНОЛОМ

В предыдущих исследованиях было показано, что благородные газы, кроме известных ранее гидратов, дают соединения с фенолом и толуолом [1]. При этом было установлено, что при образовании молекулярных соединений благородные газы имеют многочисленных аналогов среди летучих гидридов, а в случае гидратов также и среди веществ, молекулы которых составлены из многих атомов. Аналогия здесь, прежде всего, проявляется в сходстве условий образования и свойств этих соединений, а особенно в их изоморфизме. Для соединения сероводорода с фенолом по диаграммам плавкости иностранными учеными [2] была установлена формула $H_2S \cdot 2C_6H_5OH$. Доказав изоморфное соосаждение благородных газов с соединением $H_2S$ с фенолом, Никитин [3] вывел заключение о существовании аналогичных соединений благородных газов и приписал им такую же формулу. В дальнейшем он непосредственно получил соединения ксенона и криптона с фенолом [4]. Однако термический анализ системы сероводород — фенол был проведен только по кривым ликвидуса и без учета количества сероводорода, оставшегося в газовой фазе. Применив специально разработанную методику для термического анализа систем, содержащих летучий компонент, Никитин, Ковальская и Пушленков [5] более точно определили диаграмму плавкости для этой системы и доказали, что соединению следует приписать формулу $H_2S \cdot 3C_6H_5OH$.

Для дальнейшего развития химии благородных газов представлял большой интерес вопрос о том, с какими веществами они проявляют аналогию при образовании соединений с фенолом. Поскольку гидраты благородных газов не только имеют аналогичную формулу с шестиводным гидратом $SO_2$, но и изоморфны с ним [6], мы решили проверить на примере радона, проявляется ли эта аналогия также и в соединениях с фенолом. Если радон захватывается из газовой фазы кристаллами соединения $SO_2$ с фенолом и этот захват происходит по закону изоморфного соосаждения Хлопина [7], то это должно доказывать как изоморфизм этих соединений, так и одинаковость их формулы [1]. Методика исследования была та же, что и при изучении соосаждения радона с кристаллами соединения $H_2S$ с фенолом [3]. В U-образную трубку со шлифом и двумя кранами насыпался мелко растертый и тщательно высушенный фенол. Затем определялся объем газовой фазы. После этого в реакционную трубку впускалось определенное количество $SO_2$, и соединение образовывалось из газообразной $SO_2$ и твердого фенола при температуре ниже эвтектической. В одной серии опытов к двуокиси серы заранее был подмешан радон. В этих условиях кристаллы соединения захватывали радон в момент своего образования. Затем трубка выдерживалась в течение длительного времени для достижения равновесия в распределении радона между газовой фазой и кристаллами соединения (путь 1).

В другой серии опытов соединение образовывалось в отсутствие радона, который после этого впускался в реакционную трубку. За счет полной перекристаллизации соединения происходил захват радона и дости-

галось его распределение между газовой фазой и кристаллами соединения $SO_2$ (путь II). Количество радона, взятого на опыт, составляло около $10^{-12}$ г. Зная упругость диссоциации соединения $SO_2$, объем газовой фазы и количество $SO_2$, взятой на опыт, легко вычислить, какое количество ее находится в газовой и твердой фазе. По окончании опыта трубка тщательно промывалась воздухом, содержащим двуокись серы в таких количествах, чтобы парциальное давление ее отвечало упругости диссоциации соединения при данной температуре. Это гарантировало от разложения соединения во время промывки. Радон определялся радиометрически как в газовой фазе, так и в отмытых кристаллах. Если за счет многократной перекристаллизации кристаллов соединений $SO_2$ (макрокомпонента) достигнуто равновесие в распределении радона (микрокомпонента) между газовой и твердой фазами, то распределение должно происходить по закону Хлопина:

$$\frac{\%\ \text{Rn в крист. фазе}}{\%\ \text{Rn в газ. фазе}} = D\frac{\%\ SO_2\ \text{в крист. фазе}}{\%\ SO_2\ \text{в газ. фазе}},$$

где $D$ — является для данной температуры постоянной величиной. Опыты проводились при 0°. Результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1

| Путь | Время перекристаллизации в час. | % $SO_2$ в кристаллах | % Rn в кристаллах | $D$ |
|---|---|---|---|---|
| I | 72 | 77,2 | 45,4 | 0,25 |
| II | 120 | 80,0 | 54,7 | 0,30 |
| I | 67 | 89,8 | 75,7 | 0,35 |
| II | 120 | 90,3 | 71,0 | 0,26 |
| I | 24 | 96,5 | 88,9 | 0,30 |
| II | 73 | 97,1 | 92,1 | 0,35 |
| I | 24 | 97,6 | 92,9 | 0,32 |
| II | 74 | 98,0 | 93,9 | 0,31 |
| | | | Среднее | 0,30±0,03 |

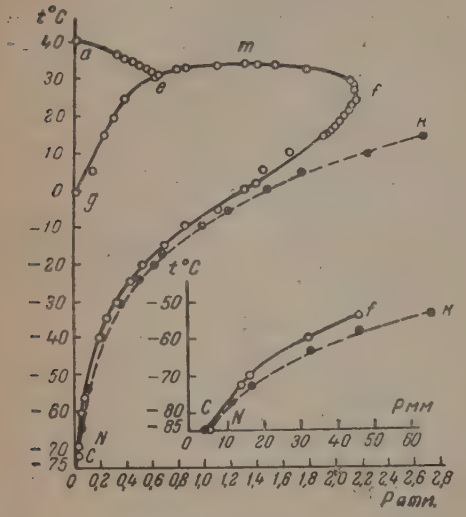
Из этой таблицы мы видим, что радон легко захватывается кристаллами соединения $SO_2$ с фенолом, причем захват происходит по закону изоморфного соосаждения, так как константа распределения $D$ действительно остается постоянной в пределах ошибки опыта (около ± 10%); при 15° $D = 0{,}24$.

По закону изоморфного соосаждения соединение Rn с фенолом должно иметь формулу, аналогичную формуле соединения $SO_2$ с фенолом. Для соединения $H_2S$ с фенолом нами была ранее установлена формула $H_2S \cdot 3C_6H_5OH$ и было доказано изоморфное соосаждение с ним радона (при +15° $D = 1{,}25$). Однако соединению $SO_2$ с фенолом приписывали до сих пор другую формулу. Впервые его получили Мейер и Кольбе [8] еще в 1881 г. По данным химического анализа они приписывали этому соединению формулы: $SO_2 \cdot 4C_6H_5OH$ или $SO_2 \cdot 5C_6H_5OH$. Поскольку на воздухе соединение заметно диссоциирует с потерей двуокиси серы, а авторы не принимали никаких предосторожностей во время анализа, предлагаемые ими формулы показались нам мало убедительными.

Мы решили определить формулу этого соединения путем термического анализа по разработанной ранее методике для аналогичных систем [5]. Поскольку система содержит летучий компонент, необходимо было сначала определить диаграмму температура — давление, когда в системе

находятся в равновесии три фазы — твердая, жидкая и газообразная. Это необходимо для того, чтобы при определении диаграммы плавкости ввести поправку (при вычислении молекулярного соотношения компонентов) на количество двуокиси серы, оставшейся в газовой фазе.

Применявшийся в этих исследованиях фенол имел температуру плавления 41,0° и температуру кипения 180°. Двуокись серы по анализу имела менее 0,5% примесей. В стеклянную ампулу из барометрического стекла емкостью 2—3 мл насыпалась навеска тщательно высушенного фенола. Ампула припаивалась к запаянному с противоположного конца ртутному стеклянному манометру, градуированному до 10 атм. Затем из прибора откачивался воздух, ампула охлаждалась жидким воздухом и в нее из присоединенной бюретки впускалось определенное количество двуокиси серы. После этого трубка, через которую впускалась двуокись серы, запаивалась и прибор, таким образом, оказывался герметически закрытым. Внутри ампулы с веществом предварительно помещалась маленькая электромагнитная мешалка.

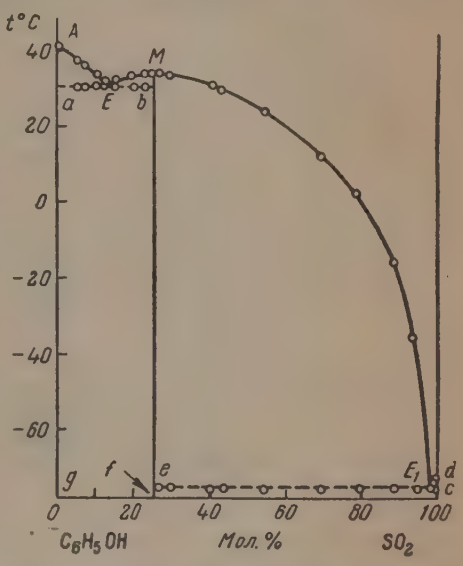



Фиг. 1. Диаграмма температура — давление системы $SO_2 — C_6H_5OH$

Для определения равновесного давления ампула с веществом выдерживалась при определенной температуре в криостате или термостате, причем жидкость интенсивно перемешивалась электромагнитной мешалкой. Полученные результаты представлены графически на фиг. 1. Кривая *ae* этой диаграммы показывает изменение давления в зависимости от температуры, когда в равновесии находятся газообразная $SO_2$, расплав и твердый фенол. Точка *e* соответствует эвтектической точке. Кривая *em*/*N* относится к случаю, когда твердой фазой является соединение. Уже по этой диаграмме видно, что в системе образуется соединение с температурой плавления 34,2°. Для сравнения в диаграмме нанесена кривая *NK*, показывающая изменение упругости пара чистого $SO_2$ с температурой. Кривая *ge* показывает упругости диссоциации твердого соединения на твердый фенол и газообразную двуокись серы.

Так как в системе двуокись серы — фенол наблюдаются очень большие переохлаждения, то определить диаграмму плавкости методом температурных остановок оказалось невозможным. Поэтому линию ликвидуса мы определяли визуально, отмечая температуру исчезновения последнего кристалла при непрерывном перемешивании жидкости. Линию солидуса мы определяли по разработанному ранее методу центрифугирования запаянных ампул при температурах, по возможности, наиболее близких к эвтектическим. Реакционным сосудом служила барометрическая стеклянная трубка, раздутая на запаянном конце. На другом конце трубка имела шлиф. Через этот шлиф в нее насыпалась определенная навеска фенола и вставлялась электромагнитная мешалка. Затем в шлиф вставлялся стеклянный вакуумный кран и из трубки откачивался воздух. После этого раздутый конец трубки с фенолом погружался в жидкий воздух и через кран впускалось из бюретки определенное количество двуокиси серы. Далее трубка запаивалась ниже шлифа. При определении кривой ликвидуса ампула с веществом сначала нагревалась до полного расплавления вещества, затем погружалась в жидкий воздух; оттуда она поме-

щалась, в зависимости от температуры плавления, в прозрачный криостат или термостат, в котором медленно повышалась температура (со скоростью 2—3° в час). При этом жидкость перемешивалась электромагнитной мешалкой. На кривой ликвидуса были определены две эвтектические точки при 31,5° (13 мол. % $SO_2$) и —75° (98,8 мол. % $SO_2$). Для определения линии солидуса те же ампулы, которые применялись для определения кривой ликвидуса, вновь замораживались в жидком воздухе. Затем они выдерживались при температурах, близких к эвтектическим, и центрифугировались при этих температурах. Для этого ампулы капиллярным концом вниз погружались в стакан центрифуги, наполненный кристаллизующимся гваяколом (29°) или плавящимся хлороформом (—63°). После центрифугирования в течение 3 мин. при 3000 об/мин ампулы вынимались из стаканов и визуально определялось наличие или отсутствие жидкости в капилляре. Затем ампула вскрывалась и определялся ее объем. Из этого объема вычитался объем мешалки и жидкой или твердой фазы. Таким образом, был известен объем газовой фазы. По диаграмме давление — температура вычислялось количество двуокиси серы, оставшееся в газовой фазе, и вычиталось из взятого на опыт количества $SO_2$. Так как максимальное давление в системе не превышало 2,2 атм., а вредный объем составлял не более 1 мл, то поправка не превышала 2,5%. На опыт бралось от 0,5 до 0,01 г фенола и от 5 до 200 мл $SO_2$.




Фиг. 2. Диаграмма плавкости системы $SO_2 - C_6H_5OH$

Необходимо отметить, что ввиду изменения давления $SO_2$ с температурой для одной и той же ампулы точки на кривой ликвидуса и солидуса отвечали разным молекулярным процентам $SO_2$. Полученные данные представлены в табл. 2 и на фиг. 2. Образцы от № 2 до № 8 при температуре 29° не показали следов жидкости. При выдерживании их в термостате (при 32°) капиллярным концом вниз можно увидеть, что в капилляр стекает жидкость. Она кристаллизуется с переохлаждением, но образовавшиеся кристаллы во всех образцах плавились в значительной части при 31,5°, так как они являются почти чистой эвтектической смесью. В образце № 9 жидкость удалось заметить при 33,5°.

При центрифугировании ампул от № 10 до № 20 в плавящемся хлороформе (—63°) во всех случаях в капилляре появлялась жидкость. После полной кристаллизации этой жидкости при более низких температурах начало плавления образовавшихся кристаллов во всех случаях наблюдалось при —75°. Из всех этих данных следует, что линию состава соединения следует провести при 25 мол. % $SO_2$ и соединению приписать формулу $SO_2 \cdot 3C_6H_5OH$.

Так как в системе $SO_2$ — фенол давления оказались относительно небольшими, то мы решили попробовать провести также химический анализ соединения. Для этой цели в U-образную трубку со шлифом и двумя кранами насыпалась определенная навеска фенола. Затем из трубки откачивался воздух и в нее при —15° впускалось такое количество двуокиси серы, чтобы взятый фенол полностью растворился. Далее трубка охлаждалась, пока в ней не появлялись кристаллы соединения. Затем главную

Таблица 2

| № ампул | Мол. % $SO_2$ | Температура конца плавления в °С | № ампул | Мол. % $SO_2$ | Температура начала плавления в °С |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0,00 | 41,0 | | | |
| 2 | 4,74 | 37,6 | 2 | 4,59 | 31,5 |
| 3 | 6,88 | 36,4 | 3 | 6,81 | 31,5 |
| 4 | 9,73 | 33,9 | 4 | 9,73 | 31,5 |
| 5 | 10,02 | 32,4 | 5 | 10,02 | 31,5 |
| 6 | 14,79 | 32,6 | 6 | 14,89 | 31,5 |
| 7 | 19,52 | 33,8 | 7 | 19,63 | 31,5 |
| 8 | 22,79 | 34,2 | 8 | 22,90 | 31,5 |
| 9 | 24,85 | 34,2 | 9 | 24,85 | 33,5 |
| 10 | 26,34 | 34,1 | 10 | 26,98 | —75,0 |
| 11 | 29,49 | 33,9 | 11 | 29,80 | —75,0 |
| 12 | 40,73 | 31,4 | 12 | 41,28 | —75,0 |
| 13 | 42,91 | 30,0 | 13 | 43,43 | —75,0 |
| 14 | 54,24 | 24,4 | 14 | 54,68 | —75,0 |
| 15 | 69,74 | 13,2 | 15 | 69,98 | —75,0 |
| 16 | 79,42 | 3,4 | 16 | 79,51 | —75,0 |
| 17 | 89,50 | —15,0 | 17 | 89,61 | —75,0 |
| 18 | 95,02 | —35,0 | 18 | 95,02 | —75,0 |
| 19 | 98,79 | —75,0 | 19 | 98,79 | —75,0 |
| 20 | 98,94 | —74,0 | 20 | 98,94 | —75,0 |
| 21 | 100,00 | —73,0 | 21 | 100,0 | —73,0 |

часть двуокиси серы удаляли откачиванием. После этого откачку производили при 0° и присоединенном манометре, пока давление не падало до 72 мм (упругость диссоциации соединения на твердый фенол и газообразную $SO_2$ при 0°). Таким образом, кристаллы должны были представлять собой чистое соединение. Количество $SO_2$, оставшееся в газовой фазе, учитывалось. После этого в трубку впускался раствор NaOH, причем соединение полностью разлагалось. Эта методика полностью предохраняет от потерь $SO_2$, но она не гарантирует от захвата маточного раствора кристаллами и, следовательно, может дать преувеличенные значения $SO_2$. Двуокись серы окислялась перекисью водорода и образовавшиеся сульфатные ионы осаждались хлористым барием. Таким образом, были получены следующие результаты:

На 1 мол. $SO_2$ — 2,86; 2,79; 2,90; 2,86 мол. $C_6H_5OH$
В среднем 1 мол. $SO_2$ — 2,87 мол. $C_6H_5OH$

Следовательно, результаты термического и химического анализа очень хорошо согласуются между собой. Это доказывает, что соединение имеет формулу $SO_2 \cdot 3C_6H_5OH$, аналогичную формуле соединения $H_2S$ с фенолом.

Ранее Никитин [4] получил соединение HCl с фенолом и тензиметрическим анализом доказал его изоморфизм с соединением ксенона с фенолом. Мы решили попробовать определить формулу соединения HCl с фенолом. Это соединение плавится конгруэнтно при 35,9°. Часть диаграммы плавкости, определенная нами в области, близкой к составу соединения, показывает максимум на кривой ликвидуса при 27,5 мол. % HCl. Однако здесь мы не определяли диаграммы давление — температура и не могли поэтому учесть количество HCl, оставшееся в газовой фазе. Следовательно, истинный состав соединения должен отвечать несколько меньшему содержанию HCl. Наиболее вероятно, что это соединение также имеет формулу $HCl \cdot 3C_6H_5OH$. Химический анализ этого соединения, полученного кристаллизацией из расплавов, сильно обогащенных HCl при температуре —100° и последующей откачкой избыточного количества HCl при этой тем-

пературе, показал содержание его, равное 29 мол. %. Следовательно, этот метод установления формулы соединения является весьма приближенным, так как не гарантирует от захвата избыточного количества компонента, особенно при получении соединения при очень низких температурах.

Для выявления аналогии среди веществ, образующих соединения с фенолом, большой интерес представляет определение теплоты образования этих соединений из газа и твердого фенола. Определив упругости диссоциации при различных температурах ниже эвтектической точки, можно вычислить теплоты образования по формуле Клапейрона:

$$Q = -R \cdot 2{,}303 \frac{d \log p}{d 1/T}.$$

Здесь $Q$ — теплота образования в ккал на 1 г-мол; $R$ — газовая постоянная; $p$ — упругость диссоциации и $T$ — абсолютная температура. В табл. 3 приведены упругости диссоциации некоторых соединений, определенные нами ранее [1] и в данной работе, выраженные в миллиметрах ртутного столба.

Таблица 3

| Газ | Упругость диссоциации газа в мм рт. ст. при температурах | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | −30° | −20° | −10° | 0° | 5° | 15° | 20° | 25° |
| $CO_2$ | 240 | 437 | 770 | 1340 | — | — | — | — |
| Xe | 115 | 195 | 330 | 630 | — | — | — | — |
| HCl | 106 | 187 | 319 | 560 | — | — | — | — |
| $H_2S$ | 35 | 60 | 108 | 198 | — | 449 | 580 | 750 |
| HBr | 29 | 50 | 91 | 160 | — | 362 | 475 | 621 |
| $SO_2$ | — | — | — | 72 | 100 | 179 | 238 | 323 |

Форкран [9] для гидратов газов вычислял теплоту образования по видоизмененной формуле Труттона $Q = 30T$, где $T$ — абсолютная температура, при которой упругость диссоциации достигает 1 атм.

В табл. 4 приведены температуры плавления этих соединений и температуры, при которых $p = 1$ атм; затем теплоты образования, вычисленные по Клапейрону и Форкрану, а также теплоты образования соответствующих гидратов, вычисленные Форкраном.

Таблица 4

| Газ | Температура в °С | | Теплота образования в ккал | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | соединения с фенолом | | гидратов по Форкрану |
| | плавления | при которой $p = 1$ атм | по Клапейрону | по Форкрану | |
| $CO_2$ | 45,4 | −10,3 | 7,32 | 7,89 | 7,55 |
| Xe | — | 4,0 | 7,33 | 8,31 | 8,16 |
| HCl | 35,9 | 5,8 | 7,38 | 8,37 | — |
| $H_2S$ | 47,4 | 25,3 | 8,45 | 8,94 | 8,20 |
| HBr | — | 28,5 | 8,50 | 9,04 | — |
| $SO_2$ | 34,2 | 39,0 | 9,00 | 9,36 | 8,40 |

Соединение криптона с фенолом по нашим измерениям имеет температуру плавления 47°. Определить диаграмму плавкости для системы ксенон — фенол мы не смогли вследствие того, что располагали весьма незна-

чительными количествами ксенона. Определение диаграммы плавкости для систем A- и Kr — фенол весьма затруднительно из-за высоких давлений.

Данные табл. 4 показывают, что теплоты образования всех этих соединений весьма близки между собой. Почти совпадают теплоты образования соединений $H_2S$ и HBr с фенолом, у которых весьма близки радиусы молекул и ван-дер-ваальсовы силы.

Для соединений $H_2S$, $SO_2$ и HCl с фенолом нами установлены формулы 1 M. 3 $C_6H_5OH$. Так как соединения A, Xe и Rn с фенолом изоморфны с соединениями $H_2S$, $SO_2$ и HCl с фенолом, то они также должны иметь формулу 1 M. 3 $C_6H_5OH$, что подтверждается и близостью теплот образования соединений Xe, HCl, $H_2S$ и HBr.

Глубокая аналогия в свойствах указанных в таблице шести соединений доказывает, что образование их обусловлено одинаковым типом химической связи. У соединений благородных газов эта связь в данном случае может быть только ван-дер-ваальсовой. Кроме того, аналогия у столь различных в химическом отношении веществ может иметь место только в том случае, если они вступают в соединение целыми молекулами, которые имеют определенное сходство с атомами благородных газов. Группа молекулярных соединений фенола, повидимому, более многочисленна, чем молекулярные кристаллогидраты, так как в нее входят и соединения галогеноводородов, которые с водой дают гидроксониевые соединения, а не кристаллогидраты. Соединения этой группы более устойчивы, чем кристаллогидраты, так как при координационном числе 3 они имеют почти ту же теплоту образования, как и кристаллогидраты с координационным числом 6.

## ВЫВОДЫ

1. Соединение Rn с фенолом изоморфно с соединением $SO_2$ с фенолом. При 15° константа распределения радона между газовой фазой и кристаллами соединения $SO_2$ равна 0,24. В случае соединения $H_2S$ с фенолом она равна 1,24. Следовательно, радон образует более устойчивое соединение с фенолом, чем сероводород, и менее устойчивое, чем $SO_2$. Величины упругости диссоциации соединения радона должны лежать между величинами упругости диссоциации этих соединений.

2. Для соединений $H_2S$, $SO_2$ и HCl с фенолом доказана формула 1 M. 3 $C_6H_5OH$. Наличие изоморфизма этих соединений с соединениями благородных газов с фенолом и близость теплот образования доказывают одинаковую формулу и тип химической связи.

Радиевый институт им. В. Г. Хлопина
Академии Наук СССР

Поступило
14.V.1951

## ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Никитин, Изв. АН СССР, ОХН 1, 39 (1940).
2. Terres u. Vollmer, Petroleum Z. 31, 19 (1935).
3. Б. А. Никитин, ДАН 24, № 6, 567 (1939).
4. Б. А. Никитин, ДАН 29, № 8—9, 570 (1940).
5. Б. А. Никитин, М. П. Ковальская и М. Ф. Пушленков, Изв. АН СССР, ОХН 6, 661 (1951).
6. Б. А. Никитин, ЖОХ 9, 1167 (1939).
7. В. Г. Хлопин, Труды Радиевого ин-та 4, 34 (1938).
8. Meyer u. Kolbe, J. prakt. Chem. 25, 462 (1882).
9. R. de Forcrand, Ann. Chim. 7, 384 (1903).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1952, № 1

Н. В. АГЕЕВ и Л. Н. ГУСЕВА

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ В КРИСТАЛЛАХ

## СООБЩЕНИЕ 5. ЭЛЕКТРОННАЯ ПЛОТНОСТЬ $Mg_2Si$

Определение электронной плотности в решетке химического соединения $Mg_2Si$ проводилось с целью изучения характера химической связи атомов этого соединения. $Mg_2Si$ является представителем группы соединений магния с элементами четвертой группы: кремнием, германием, оловом и свинцом, в которую входят $Mg_2Si$, $Mg_2Ge$, $Mg_2Sn$ и $Mg_2Pb$. Состав этих соединений подчиняется обычным правилам валентности (элементы четвертой группы при этом заряжены отрицательно); все они имеют одинаковую кристаллическую структуру, антиизоморфную плавиковому шпату, и не образуют твердых растворов со своими компонентами, что характерно для ионных соединений. Физические свойства соединений закономерно изменяются с увеличением порядкового номера анионообразующего элемента. Температура плавления, например, изменяется от 1102° для $Mg_2Si$ до 780° для $Mg_2Sn$ и 553° для $Mg_2Pb$, т. е. устойчивость соединений в этом ряду уменьшается. Сродство к электрону в этом же направлении падает, металлические свойства элементов анионов нарастают. Электросопротивление уменьшается от $1096 \cdot 10^{-6}$ ом/см³ для Mg Sn до $180 \cdot 10^{-6}$ ом/см³ для $Mg_2Pb$ (для $Mg_2Si$ отсутствуют в литературе данные об электросопротивлении). Рассмотрение указанных свойств приводит к выводу, что ионный характер связи атомов должен быть наиболее резко выражен у соединения $Mg_2Si$, а металлический — у соединения $Mg_2Pb$ [1].

Изучение распределения электронной плотности позволяет наиболее полно выяснить характер химической связи атомов в решетке приведенной группы химических соединений. Выбранный объект вполне удобен для определения электронной плотности с методической точки зрения. Оба компонента соединения $Mg_2Si$ являются сравнительно легкими элементами с малым атомным номером, и из хрупкого соединения легко получаются мелкие порошки, устойчивые на воздухе. Диаграмма состояния системы магний — кремний изучена и показано, что $Mg_2Si$ является в этой системе единственным соединением, образующим с компонентами две эвтектики [2]. Твердых растворов это соединение не образует.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Приготовление образца

Сплав, отвечающий составу химического соединения $Mg_2Si$, был получен сплавлением магния с кремнием в высокочастотной печи в кварцевых тиглях. Первоначально расплавлялся кремний (кварцевый тигель при этом помещался в графитовый), затем вводился магний. Получен был ряд сплавов с разным содержанием магния по шихте. После приготовления сплавы отжигались при 1000° в течение трех суток и исследовалась их микроструктура. На основании этих данных выбран сплав, ближайший

по составу к соединению $Mg_2Si$, который был проанализирован на содержание магния. Состав выбранного сплава отвечал содержанию 63,34 вес. % магния, при теоретическом содержании магния в химическом соединении $Mg_2Si$, равном 63,4 вес.%. Определенная опытным путем постоянная решетки химического соединения равна 6,338±0,001 Å. Это значение постоянной отлично от полученной Оуэном и Престоном [3] и находится в хорошем согласии с величиной, полученной Клеммом и Вестлингом [4]. Измерения постоянных решетки для сплавов с избыточным содержанием компонентов против стехиометрического состава не показало изменения постоянной решетки химического соединения $Mg_2Si$, что указывает на отсутствие образования твердых растворов в химическом соединении.

Сплав, отвечающий химическому соединению, очень хрупкий, голубого цвета с металлическим блеском. Порошок для приготовления образца измельчался в ступке, причем степень измельчения доводилось до получения сплошных линий на рентгенограммах с отчетливым расщеплением дублета α-отражений высших порядков.

### Получение рентгенограмм и их фотометрирование

Методика получения рентгенограмм была той же, которая применялась нами и ранее [5]. Рентгенограммы получались на медном излучении с никелевым фильтром с плоского и цилиндрического образцов. Последние служили главным образом для определения интенсивности слабых линий. Абсорбция цилиндрических образцов могла не учитываться вследствие малых значений коэффициентов абсорбции рассеивающих атомов, очень малых величин диаметров образцов около 0,2—0,3 мм и близких углов отражения для сравниваемых линий рентгенограммы. Для плоских образцов абсорбция рассчитывалась по формуле

$$A = \frac{\sin(2\theta - \alpha)}{\sin\alpha + \sin(2\theta - \alpha)},$$

где α — угол между падающим лучом и плоскостью образца, изменяющийся от 15 до 50°.

Вследствие наличия у химического соединения $Mg_2Si$ отражений, значительно отличающихся по интенсивности [так для плоскостей с $h + k + l = 4n$ $\Sigma = 4(Si + 2Mg)$, с $h + k + l = 4n \pm 1$ $\Sigma = 4Si$ и с $h + k + l = 4n \pm 2$ $\Sigma = 4(Si - 2Mg)$], необходимо было получать серии рентгенограмм при различном времени выдержки. В случаях наложения β-линий на α-линии и возможности прохождения первых через никелевый фильтр обращалось внимание на отсутствие β-линий от плоскостей с наиболее интенсивным отражением.

Фотометрирование рентгенограмм производилось при увеличении 1 : 6. При получении рентгенограмм с плоских образцов определение интенсивности при фотометрировании производилось по площади пика фотометрической кривой, которая определялась, как и ранее, взвешиванием пика, перечерченного в логарифмическом масштабе. Для применяемой пленки проверялся предел линейной зависимости почернения от интенсивности рентгеновских лучей. Величины почернений, превосходящих предел линейной зависимости, не принимались в расчет. Учитывалось также почернение фона рентгенограмм.

### Определение абсолютных значений атомного фактора

Переход от относительных величин атомного фактора рассеяния к абсолютным проводился при помощи алюминия в качестве стандарта. Рентгенограммы получались по методу замены при равном времени экспозиции для алюминия и соединения $Mg_2Si$. Сравнение производилось для отра-

жений от плоскостей (331) и (422) алюминия и (620) и (642) соединения $Mg_2Si$. За стандартные принимались значения атомных факторов алюминия, полученные Джемсом, Бриндлеем и Вудом [6].

Расчет проводился по формуле:

$$F_{1\,\text{абс.}} = \frac{f_{1\,\text{отн.}}}{f_{2\,\text{отн.}}} \cdot \frac{N_2}{N_1} \sqrt{\frac{\mu_1 t_2}{\mu_2 t_1}}\, F_{2\,\text{абс.}},$$

где индекс 1 относится к данным для $Mg_2Si$; индекс 2 — для алюминия. Все обозначения имеют свое обычное значение, а

$$N = 1/v = 1/a^3,$$

причем для $Mg_2Si$ $a = 6{,}338$ Å, для алюминия $a = 4{,}041$ Å. Отношение времен экспозиций $t_2 : t_1 = 1 : 1$. Для алюминия в медном излучении $\mu = 131{,}5$; для соединения $Mg_2Si$ в медном излучении $\mu$ рассчитывалось по формуле:

$$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{Mg_2Si} = 0{,}366\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{Si} + 0{,}634\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{Mg} = 47{,}81,$$

откуда $\mu_{Mg_2Si} = 47{,}81 \cdot 2 = 95{,}62$, так как плотность $Mg_2Si$, определенная из рентгеноструктурных данных, равна 2,00, а пикнометрически 2,01. Значения $\frac{\mu}{\rho}$ для магния, алюминия и кремния взяты из справочной литературы [7].

Подставив в ранее приведенное уравнение вычисленные величины, получаем

$$F_{\text{абс.}\,Mg_2Si} = F_{\text{абс.}\,Al} \cdot 3{,}29 \frac{f_{\text{отн.}\,Mg_2Si}}{f_{\text{отн.}\,Al}}$$

Сравнение производилось попарно для отражений от плоскостей (331) алюминия и (620) соединения $Mg_2Si$; (422) алюминия и (642) соединения $Mg_2Si$. Определение коэффициента для перевода относительных величин атомного фактора в абсолютные проводилось на основании данных трех определений. Результаты этих определений приведены в табл. 1.

Таблица 1

**Перевод относительных величин структурного фактора в абсолютные величины**

| № определения | Данные для алюминия | | | | Данные для $Mg_2Si$ | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | *hkl* | *I/A* | $f_{\text{отн.}}$ | $F_{\text{абс.}}$ | *hkl* | *I/A* | $f_{\text{отн.}}$ | $F_{\text{абс.}}$ |
| 1 | 422 | 391 | 2,70 | 4,16 | 620 | 319 | 3,12 | 13,18 |
| | 331 | 374 | 3,24 | 3,29 | 642 | 590 | 2,44 | 10,16 |
| 2 | 422 | 282 | 2,29 | 4,16 | 620 | 193 | 2,43 | 12,52 |
| | 331 | 251 | 2,65 | 3,29 | 642 | 382 | 1,97 | 9,63 |
| 3 | 331 | 415 | 3,41 | 4,16 | 620 | 346 | 3,25 | 13,04 |

Среднее значение: $F_{\text{абс.}_{620}} = 12{,}91$; $F_{\text{абс.}_{642}} = 9{,}90$

Данные этой таблицы послужили в дальнейшем для перевода относительных величин атомных факторов в абсолютные. Дисперсионная поправка вводилась по данным Хонля [8].

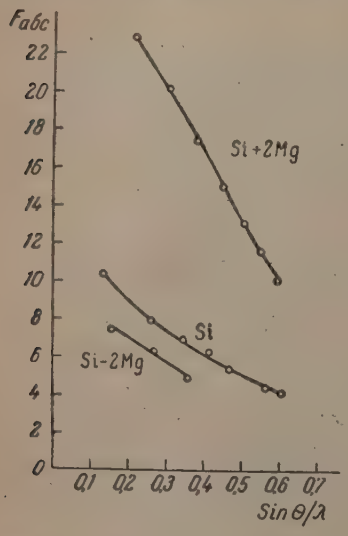
Таблица 2

**Определение абсолютных значений $F$ для соединения $Mg_2Si$**

| $hkl$ | $\sin\theta$ | $\sin\theta/\lambda$ | $F_{\lambda Cu}$ отн. | $F_{\lambda Cu}$ абс. | $e^{-M}$ | $\Delta f \cdot e^{-M}$ | $F_{0^\circ}$ абс. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 111 | 0,210 | 0,136 | 59,5 | 10,33 | 0,957 | 0,17 | 10,16 |
| 200 | 0,243 | 0,158 | 42,5 | 7,38 | 0,943 | 0,11 | 7,27 |
| 220 | 0,343 | 0,223 | 130,0 | 22,58 | 0,889 | 0,43 | 22,15 |
| 311 | 0,403 | 0,262 | 45,5 | 7,90 | 0,850 | 0,15 | 7,75 |
| 222 | 0,420 | 0,273 | 31,7 | 6,43 | 0,838 | 0,10 | 6,33 |
| 400 | 0,485 | 0,315 | 115,4 | 20,04 | 0,790 | 0,38 | 19,66 |
| 331 | 0,529 | 0,344 | 40,7 | 7,07 | 0,756 | 0,14 | 6,93 |
| 420 | 0,543 | 0,353 | 28,5 | 4,95 | 0,745 | 0,09 | 4,86 |
| 422 | 0,595 | 0,386 | 100,1 | 17,37 | 0,702 | 0,34 | 17,03 |
| 511 (333) | 0,631 | 0,410 | 36,0 | 6,25 | 0,672 | 0,12 | 6,13 |
| 440 | 0,687 | 0,446 | 85,6 | 14,87 | 0,624 | 0,30 | 14,57 |
| 531 | 0,718 | 0,466 | 31,2 | 5,42 | 0,597 | 0,11 | 5,31 |
| 600 (442) | 0,728 | 0,473 | — | 3,50* | 0,588 | 0,07 | 3,43 |
| 620 | 0,768 | 0,499 | 74,2 | 12,89 | 0,577 | 0,28 | 12,61 |
| 533 | 0,796 | 0,517 | — | 5,00* | 0,531 | 0,10 | 4,90 |
| 622 | 0,805 | 0,523 | — | 2,80* | 0,523 | 0,06 | 2,74 |
| 444 | 0,841 | 0,546 | 66,3 | 11,52 | 0,493 | 0,24 | 11,28 |
| 711 (551) | 0,867 | 0,563 | 24,6 | 4,27 | 0,472 | 0,08 | 4,19 |
| 640 | 0,875 | 0,569 | — | 2,40* | 0,465 | 0,06 | 2,34 |
| 642 | 0,908 | 0,590 | 57,0 | 9,90 | 0,438 | 0,21 | 9,69 |

* — отмечены величины, полученные графической интерполяцией.

Результаты определения $F$-значений для соединения $Mg_2Si$ приведены в табл. 2. В графе $F_{0^\circ}$ даны в абсолютных единицах при температуре 20° значения величин: $F = 2f_{Mg} + f_{Si}$, $F = f_{Si}$, $F = f_{Si} - 2f_{Mg}$ для соответствующих плоскостей. В графической форме эти данные приведены на фиг. 1.




Фиг. 1. Кривая $F$ для соединения $Mg_2Si$

## Расчет характеристической температуры

В литературе отсутствуют данные о характеристической температуре $Mg_2Si$, и эта величина определялась расчетным путем из уравнения Линдемана по температуре плавления [9]. Характеристическая температура

$$\theta = c\sqrt{T_s / a v^{2/3}},$$

где $a$ — атомный вес; $v$ — атомный объем; $T_s$ — абсолютная температура плавления; $c$ — постоянная, принятая равной 137. Для расчета характеристической температуры $Mg_2Si$ приняты следующие величины: температура плавления 1373°К, атомный объем магния 14,1 и кремния 12,0; средний атомный вес 25,57. Вычисленная из этих данных характеристическая температура $Mg_2Si$ равна 423°.

## Расчет температурного фактора

При введении дисперсионной поправки температурный фактор рассчитывался по формуле:

$$F_1 = F_0 \cdot e^{-\beta c h^2} = F_0 \cdot e^{-M},$$

где

$$M = \frac{6h^2}{mk\theta}\left[\frac{\Phi(x)}{x} + \frac{1}{4}\right]\frac{\sin^2\theta}{\lambda^2},$$

При этом приняты следующие значения постоянных величин:

$$h = 6{,}55\cdot10^{-27};\ m_н = 1{,}662\cdot10^{-24};\ k = 1{,}371\cdot10^{-16}.$$

При пересчете абсолютных величин атомных факторов, полученных при 20°, на более высокие температуры для достижения сходимости рядов Фурье служила формула

$$F_1 = F_{20}\cdot e^{-\beta s h^2},$$

где

$$\beta = \frac{6h^2}{mk\theta}\left\{\frac{\Phi\left(\frac{\theta}{T}\right)}{\frac{\theta}{T}} - \frac{\Phi\left(\frac{\theta}{T_{20}}\right)}{\frac{\theta}{T_{20}}}\right\}.$$

Значения постоянных величин приняты те же, что и ранее.

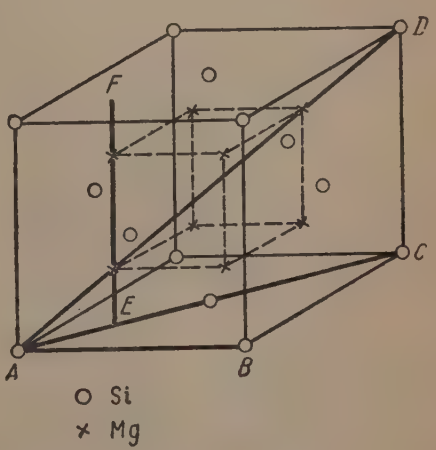
## Расчет электронной плотности

Расчет электронной плотности проводился для температуры 4800° К. В табл. 3 приведены значения атомных факторов при этой температуре.

Таблица 3

**Значение атомных факторов, приведенные к температуре 4800° К**

| hkl | $F_{020}$ абс. | $e^{-M}$ | $F_{4800}$ |
|---|---|---|---|
| 111 | 10,16 | 0,802 | 8,14 |
| 200 | 7,27 | 0,745 | 5,42 |
| 220 | 22,15 | 0,555 | 12,30 |
| 311 | 7,75 | 0,445 | 3,45 |
| 222 | 6,33 | 0,414 | 2,62 |
| 400 | 19,66 | 0,308 | 6,06 |
| 331 | 6,93 | 0,247 | 1,71 |
| 420 | 4,86 | 0,230 | 1,12 |
| 422 | 17,03 | 0,171 | 2,91 |
| 511 (333) | 6,13 | 0,137 | 0,84 |
| 440 | 14,57 | 0,095 | 1,38 |
| 531 | 5,31 | 0,077 | 0,41 |
| 600 (442) | 3,43 | 0,071 | 0,24 |
| 620 | 12,61 | 0,053 | 0,06 |
| 533 | 4,90 | 0,042 | 0,21 |
| 622 | 2,74 | 0,039 | 0,11 |
| 444 | 11,28 | 0,029 | 0,33 |
| 711 (551) | 4,19 | 0,023 | 0,10 |
| 640 | 2,34 | 0,022 | 0,05 |
| 642 | 9,69 | 0,016 | 0,16 |




Фиг. 2. Элементарная ячейка соединения $Mg_2Si$

Минимальное значение принимаемого в расчет атомного фактора при этом составляет ~ 2% его величины при температуре 20° и не выходит еще за пределы точности измерения. При указанной расчетной температуре распределение электронной плотности в межионном пространстве свободно от влияния обрыва ряда.

Таблица 4

**Электронная плотность в направлениях [100], [110], [111] и $[001]_{3/4\,3/4}$ элементарной ячейки соединения $Mg_2Si$**

| Расстояние в Å | Электронная плотность в эл/Å³ | Расстояние в Å | Электронная плотность в эл./Å³ |
|---|---|---|---|
| а) [100] — *AB* | | б) [110] — *AC* | |
| 0,00 | 10,53 | 0,00 | 10,53 |
| 0,63 | 2,75 | 0,45 | 4,67 |
| 1,27 | 0,36 | 0,90 | 1,06 |
| 1,58 | 0,22 | 1,34 | 0,32 |
| 1,90 | 0,09 | 1,79 | 0,19 |
| 2,54 | 0,06 | 2,24 | 0,19 |
| 3,17 | 0,00 | | |
| в) [111] — *AD* | | г) $[001]_{3/4\,3/4}$ — *EF* | |
| 0,00 | 10,53 | 0,00 | 0,20 |
| 0,55 | 3,56 | 0,32 | 0,60 |
| 1,10 | 0,54 | 0,63 | 0,75 |
| 1,37 | 0,33 | 0,95 | 2,49 |
| 1,48 | 0,28 | 1,27 | 6,59 |
| 1,54 | 0,22 | 1,58 | 2,49 |
| 1,59 | 0,21 | 1,90 | 0,75 |
| 1,65 | 0,50 | 2,54 | 0,60 |
| 2,20 | 3,15 | 3,17 | 0,20 |
| 2,7 | 6,59 | | |
| 3,30 | 3,13 | | |
| 3,85 | 0,41 | | |
| 4,40 | 0,10 | | |
| 4,95 | 0,00 | | |
| 5,50 | 0,00 | | |

Расчет проводился при помощи трехмерного ряда Фурье

$$\rho = \sum_{-\infty}^{+\infty}\sum\sum A_{hkl}\cdot\cos 2\pi\left(h\frac{x}{a}+k\frac{y}{a}+l\frac{z}{a}\right).$$

Число членов ряда равно 536. Для удобства расчета полагаем $a = 10$, а так как

$$A_{hkl} = \frac{1}{v}\cdot F_{hkl} = \frac{F_{hkl}}{a^3},$$

то, следовательно,

$$\rho = A_0 + \frac{4}{a^3}\left\{F_{hkl}\cdot\cos 2\pi\left(h\frac{x}{10}+k\frac{y}{10}+l\frac{z}{10}\right)\right\}$$

и при $A_0 = \frac{4Si + 8Mg}{a^3}$ имеем

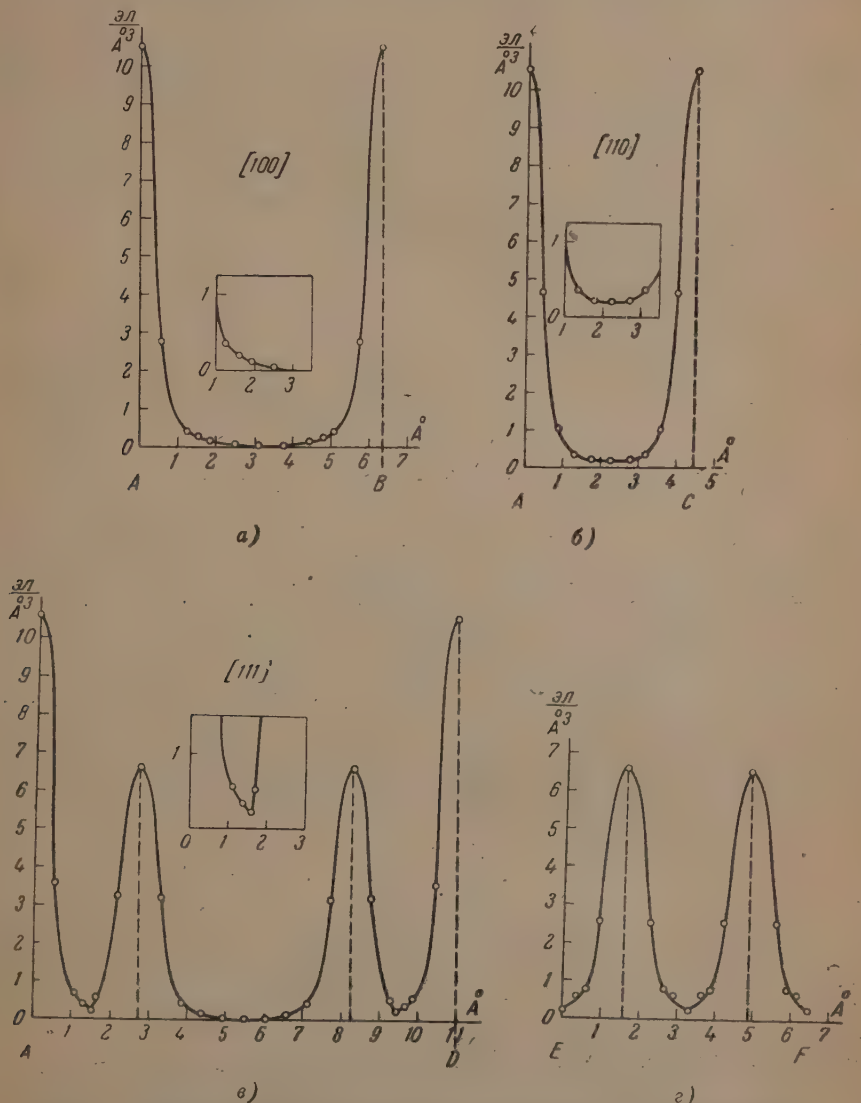
$$\rho = 0{,}5965 + 0{,}0157\left\{F_{hkl}\cdot\cos 2\pi\left(h\frac{x}{10}+k\frac{y}{10}+l\frac{z}{10}\right)\right\}.$$

При расчете следует принять во внимание, что для отражений с $h + k + l = 4n \pm 2$ значения $F$ будут иметь отрицательный знак.

Результаты расчета электронной плотности приведены в табл. 4. Направления расчета показаны на фиг. 2. Графически данные по электронной плотности приведены на фиг. 3 по различным направлениям элементарной ячейки и на фиг. 4 в плоскости (110).

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Расчет электронной плотности показал, что электронная плотность в решетке соединения $Mg_2Si$ распределена неравномерно. Электронная плотность в межионном пространстве в направлении [100] между ионами кремния (фиг. 3, *а*) падает до нуля, что указывает на отсутствие электронов проводимости в пределах точности определения электронной плотности.



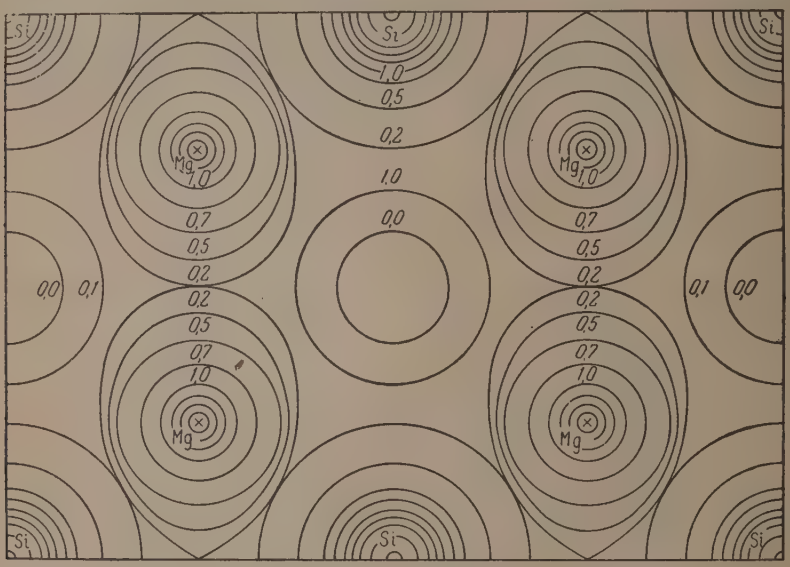

Фиг. 3. Распределение электронной плотности по направлениям *а)* [100] — *AB*; *б)* [110] — *AC*; *в)* [111] — *AD* *в)* $[001]_{3/4\ 3/4}$ — *EF*;

Между ближайшими ионами кремния в направлении [110] наблюдается повышенная величина электронной плотности, равная 0,2 эл./Å³ (фиг. 3,*б*), являющаяся следствием гомеополярных связей между этими атомами.

Такое же значение электронной плотности наблюдается между ионами магния и между ионами магния и кремния (фиг. 3,*б*, 3, *г* и 4).

Распределение электронной плотности у иона магния имеет асимметричный вид в отличие от иона кремния (фиг. 4).

На основании рассмотрения кристаллической структуры, физических свойств и положения элементов в периодической системе для ряда соединений: $Mg_2Si$, $Mg_2Ge$, $Mg_2Sn$ и $Mg_2Pb$, было указано на промежуточный характер химической связи у этой группы соединений, находящейся




**Фиг.** 4. Распределение электронной плотности в плоскости (110)

между ионным и металлическим. Соединение $Mg_2Si$ является крайним членом указанной группы химических соединений и должно по своему положению и свойствам в значительной степени обладать ионным характером связи своих атомов [1]. Определение электронной плотности показало отсутствие электронов проводимости в решетке соединения, как и предполагалось, при одновременном наличии гомеополярных связей между атомами, обнаруживаемых по повышенной электронной плотности между атомами, равной 0,2 эл./Å$^3$. Определить степень ионизации атомов магния и кремния из распределения электронной плотности не представлялось возможным из-за отсутствия резкой границы между отдельными ионами.

## ВЫВОДЫ

1. Проведено экспериментальное определение структурных факторов для сплава, близкого по составу к химическому соединению $Mg_2Si$.

2. Проведен расчет распределения электронной плотности для четырех направлений элементарной ячейки соединения $Mg_2Si$ методом тройного ряда Фурье при расчетной температуре 4800° К.

3. Полученные данные указывают на неравномерное распределение электронной плотности в межионном пространстве. Между ионами кремния в направлении [110], между ионами магния и между ионами магния и кремния наблюдается повышенная величина электронной плотности, равная 0,2 эл./Å$^3$. Между ионами кремния в направлении [100] электронная плотность падает до нуля.

4. Ион магния, в отличие от иона кремния, в отношении распределения электронной плотности имеет асимметричный вид.

5. Повышенная электронная плотность между атомами указывает на наличие гомеополярной связи в решетке соединения. Нулевая величина электронной плотности в некоторых частях решетки соединения указывает на почти полное отсутствие электронов проводимости.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии Наук СССР

Поступило
13.VII.1951

## ЛИТЕРАТУРА

1. Н. В. Агеев, Природа химической связи в металлических сплавах, М.—Л., Изд., АН СССР, 1947.
2. М. Хансен, Структура бинарных сплавов, т. 2, 832, ГОНТИ, 1941.
3. E. A. Owen, a. G. D. Preston, Proc. Phys. Soc. **36**, 343 (1924).
4. W. Klemm u. H. Westlinning, Z. anorg. allg. Chem. **245**, 365 (1941).
5. Н. В. Агеев и Д. Л. Агеева, Изв. АН СССР, ОХН **1**, 17 (1948); **3**, 273 (1948); Н. В. Агеев и Л. Н. Гусева, Изв. АН СССР, ОХН **5**, 470 (1948); **3**, 225 (1949).
6. R. W. James, G. W. Brindley a. R. G. Wood, Proc. Roy. Soc. **125 (A)**, 401 (1929).
7. Справочник по рентгеноструктурному анализу, под ред. А. И. Китайгородского 1940.
8. H. Hönl, Ann. Phys. **18**, 651 (1933).
9. F. A. Lindeman, Phys. Z. **11**, 609 (1910).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1952, № 1

П. С. ШАНТАРОВИЧ

# КИНЕТИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СОЕДИНЕНИЙ С СОПРЯЖЕННОЙ СВЯЗЬЮ

## ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛАКРИЛАТА

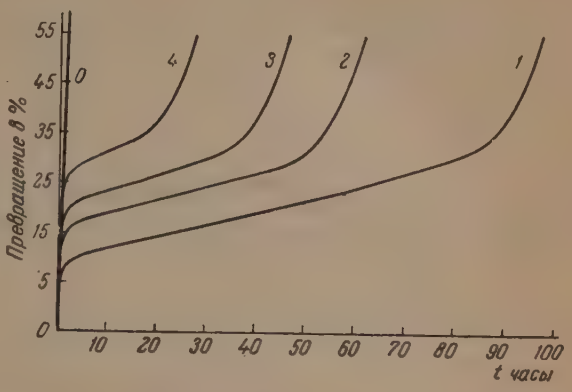
В предыдущей работе [1] описана кинетика полимеризации хлоропрена. Там же было отмечено, что развитые нами представления о механизме полимеризации хлоропрена могут быть распространены и на другие соединения, такие, в структуре которых содержится сопряженная связь. В этой работе описываются результаты кинетики полимеризации метилакрилата в массе (неразбавленная жидкость) при глубоких степенях превращения. Кинетика при малой глубине полимеризации (3—4%) изучалась Багдасарьяном [2].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Результаты наблюдений

Схема установки и условия инициирования подобны применявшимся в исследовании полимеризации хлоропрена. Реакция инициировалась светом ртутной лампы. Химически активное излучение ($\lambda = 303$—$313$ mμ) отфильтровывалось раствором 0,0005 мл $K_2CrO_4$ в слое 1,5 см. Скорость реакции измерялась дилатометрическим методом. При освещении реакционного сосуда полимеризация начиналась не сразу, а с некоторой задержкой ($\sim 1{,}5$ мин.), после чего устанавливалась постоянная скорость. Заметное ускорение наблюдалось при 8—10% превращения, а при $X \simeq$ $\simeq 35\%$ реакция переходит в стадию быстрого роста скорости. После выключения света наблюдается интенсивная темновая полимеризация, протекающая с затухающей скоростью, достигающая, спустя некоторое время, минимальной величины. Эта минимальная скорость затем, по мере накопления полимера, очень медленно нарастает вплоть до того момента, пока в полимеризующейся массе не возникнет зародыш нерастворимой формы полимера. Возникновение зародыша непрозрачной, гранулированной массы полимера происходит в различных точках реагирующего объема. Число зародышей и место их возникновения нерегулярно, но момент возникновения зародыша определяется глубиной превращения: когда глубина реакции достигнет $\sim 30$—$33\%$, появляется зародыш. С этого момента скорость полимеризации резко возрастает. Общая кинетическая картина темновой полимеризации метилакрилата представлена на фиг. 1, начиная с момента выключения света. Кривые *1*, *2*, *3* и *4* получены после 10, 19, 24 и 32 минут облучения полимеризующейся массы. По истечении этого времени свет выключался. Количество полимера, образующееся к моменту выключения света, равно соответственно — 7,5, 14, 18 и 24,5%. Чем больше глубина световой реакции, тем меньше период медленной темновой реакции. Таким образом, кинетика образования полиметилакрилата совершенно подобна описанной нами раньше [1] кинетике полимеризации хлоропрена, но с той разницей, что точка перехода медленной темновой реакции в нестационарный режим лежит около 31—

32% превращения вместо 9—10% для хлоропрена. Кроме того, в отличие от хлоропреновой полимеризации, характер кривых темновой полимеризации метилакрила не зависит от глубины световой реакции (т. е. от $X_{свет.}$). Все кривые полностью совмещаются. Во всех случаях образуется один и тот же конечный продукт.

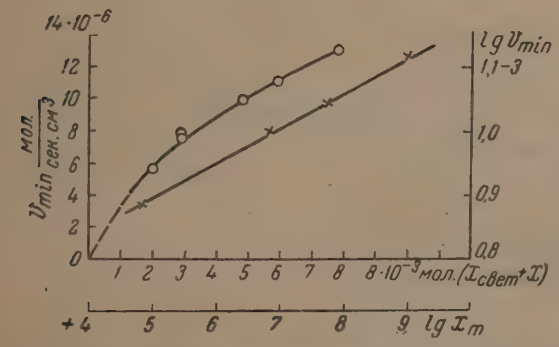



Фиг. 1. Кинетика темновой полимеризации метилакрилата при температуре 20°: *0* — световая реакция; *1* — $t_э$ 10 мин., $X_{свет}$ 7,5%; *2* — $t_э$ 19 мин., $X_{свет}$ 14%; *3* — $t_э$ 24 мин., $X_{свет}$ 18%; *4* — $t_э$ 32 мин. $X_{свет}$ — 24,5%

Именно это обстоятельство позволило заметить тот существенный факт, который невозможно было наблюдать в полимеризации хлоропрена*, минимальная скорость ($v_{min}$) темновой полимеризации зависит от величины $X_{свет.}$ — того количества полимера, которое образуется к моменту выключения света или, что то же самое, от $X_{min}$ — количества полимера, образующегося в момент, когда темновая реакция достигнет минимальной скорости.

Из этих данных явствует, что минимальную скорость можно представить формулой:

$$v_{min} = ZX^n_{min}. \qquad (1)$$




Фиг. 2. Зависимость минимальной скорости темновой полимеризации от количества полимера в момент минимальной скорости

| $X_m$ в мол. | $v_{min}\cdot10^{-6}$ мол/сек·см³ | |
|---|---|---|
| | найдено | вычислено |
| 0,00295 | 0,0077 | 0,0077 |
| 0,00473 | 0,0102 | 0,0098 |
| 0,0058 | 0,01010 | 0,0109 |
| 0,0079 | 0,0130 | 0,0127 |

На фиг. 2 представлена эта зависимость. На фиг. 2 нанесен $\log v_{min}$ в зависимости от величины $\log X_{min}$, откуда находим $n = 0{,}53$ и $Z = 1{,}42\cdot10^{-7}$. Следовательно, точное выражение для минимальной скорости будет иметь вид:

$$v_{min} = 1{,}42\cdot10^{-7}\sqrt{X_m}. \qquad (2)$$

Формула (2) хорошо передает экспериментальные наблюдения.

* Благодаря наложению процесса ω-образования на предшествующий ему процесс μ-полимеризации.

## Обсуждение результатов

Выключение света, т. е. прекращение подачи активных центров извне, не вызывает полного затухания полимеризации метилакрилата. Реакция, достигнув некоторой минимальной скорости, продолжает развиваться. В соответствии с цепной разветвленной природой процесса изменение активных центров (растущих цепей) во времени в темновой реакции следует представить уравнением:

$$\frac{dn}{dt} = fn - k_5 n^2.$$

После преобразования и интегрирования получаем, что скорость как функция $X$-количества образовавшегося полимера стремится к постоянной величине:

$$v_{\min} = \frac{k_4 f}{k_5} \qquad (3)$$

Опытная величина минимальной скорости темновой полимеризации выражается формулой (2), следовательно

$$\frac{k_4 f}{k_5} = 1{,}4 \cdot 10^{-7} \sqrt{X_m}, \qquad (4)$$

т. е. минимальная скорость, определяемая концентрацией центров $n = \frac{f}{k_5}$, растет с глубиной полимеризации пропорционально корню из количества образовавшегося полимера.

Зависимость (4) возможна лишь при условии:

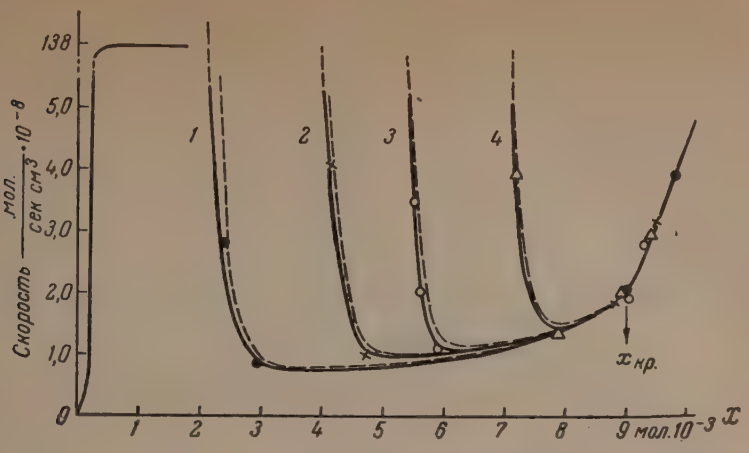
$$k_5 = \frac{k_0}{\sqrt{X_m}}, \qquad (5)$$

так как ни скорость роста цепей, ни разветвление цепей не определяются количеством образовавшегося полимера.

Поэтому кинетика медленной темновой реакции, которую мы рассматриваем как реакцию образования трехмерной структуры полимера, должна описываться дифференциальным уравнением

$$\frac{dn}{dt} = fn - k_0 X^{-1/3} n^2. \qquad (6)$$

Интегрируя уравнение (6) и принимая $\frac{k_4 f}{k_0} = 1{,}42 \cdot 10^{-7}$, можно рассчитать, пользуясь кинетическими кривыми полимеризации (фиг. 1), скорость образования нерастворимой формы полимера метилакрилата. Результат точного расчета показан на фиг. 3 (пунктирные кривые). Световая реакция ($v_{свет}$) представлена кривой, исходящей из начала координат; $v_{свет}$ в стационарном участке реакции равна $1{,}38 \cdot 10^{-6}$ мол/сек · см$^3$. Выключение света (стрелка) вызывает спад скорости, обусловленный, очевидно, рекомбинацией цепей в объеме жидкой фазы. Начиная с точки $v_{\min}$, объемная реакция, т. е. зарождение и развитие цепей в жидкой массе, прекращается. Процесс осуществляется пространственно разветвленной структурой полимера. По мере развития этой структуры скорость обрыва растущих цепей меняется по закону $k_5 X^{1/3} = \text{const}$. Пунктирные кривые фиг. 3 показывают точность выполнения этой зависимости.




Фиг. 3. Скорость темновой полимеризации метилакрилата: $1 - X_{\text{свет}}$ 7,5%; $2 - X_{\text{свет}}$ 14%; $3 - X_{\text{свет}}$ 18%; $4 - X_{\text{свет}}$ 24,5%

## ВЫВОДЫ

1. Показана однотипность механизма полимеризации метилакрилата и хлоропрена, т. е. соединений, содержащих систему сопряженных связей. Сходство того и другого процесса подчеркивается тепловым эффектом реакции. Величина теплового эффекта, равная (18,7 ккал) [3], связана и здесь с потерей энергии сопряжения в исходной мономолекуле при переходе системы из начального $(\dot{R_n} + M)$ в конечное $(\dot{R_{n+1}})$ состояние.

2. Получено дифференциальное уравнение, описывающее кинетику образования разветвленной трехмерной структуры полимера.

Институт химической физики
Академии Наук СССР

Поступило
7.III.1951

## ЛИТЕРАТУРА

1. П. С. Шантарович и С. С. Медведев, ЖФХ 21, 1143 (1947).
2. Х. С. Багдасарьян, ЖФХ 22, 1181 (1948).
3. L. Tonga, W. Kenyon, J. Am. Chem. Soc. 69, 2245 (1947)

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1952, № 1

В. Н. СВЕШНИКОВА

# ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ ВО ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЕ $CaSO_4 — KCl — H_2O$ ПРИ 55°

Изучение растворимости в четверной взаимной системе $[CaSO_4 + 2KCl \rightleftarrows K_2SO_4 + CaCl_2] — H_2O$ при 55 и 25° изотермическим методом позволило установить состав твердых фаз, образующихся в результате реакции обмена, и дать объяснение генезису хлористого кальция в некоторых природных рассолах. Реакция, положенная в основу взаимной системы, в водном растворе сопровождается образованием двойной соли сингенита $CaSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot H_2O$ [1]:

$$2CaSO_4 \cdot 2H_2O + 2KCl = CaSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot H_2O + CaCl_2 + 3H_2O.$$

Следует отметить, что подобного взаимодействия между хлористым натрием и сульфатом кальция не наблюдается [2].

Взаимная система $CaSO_4 — KCl — H_2O$ включает следующие четыре тройные системы: 1) $KCl — CaCl_2 — H_2O$; 2) $CaSO_4 — CaCl_2 — H_2O$; 3) $K_2SO_4 — CaSO_4 — H_2O$; 4) $K_2SO_4 — KCl — H_2O$.

## Тройная система $K_2SO_4 — CaSO_4 — H_2O$ при 55°

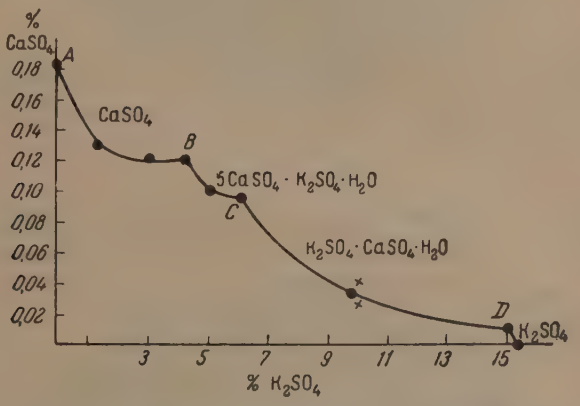
Тройная система сульфат калия — сульфат кальция — вода изучалась многими авторами в широком интервале температур. Изотермы 40, 60 и 100° были получены Хиллом [3]. Автор детально изучает эту систему и дает ее политерму. В своем исследовании Хилл [3] критически подходит к работам Вант-Гоффа по определению переходных точек в системе сульфат кальция — вода и дает температуру для перехода гипс — ангидрит 42°, т. е. на двадцать один градус ниже установленной Вант-Гоффом (63°) [8]. Сульфат калия понижает растворимость сульфата кальция. При этом образуются две двойные соли сингенит $K_2SO_4 \cdot CaSO_4 \cdot H_2O$ и калийпентакальцийсульфат $5CaSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot H_2O$. Ввиду длительности установления равновесия в системах, содержащих сульфат кальция, изучение растворимости проводилось на готовых твердых фазах, т. е. искусственно приготовленная соль или смесь солей загружалась в сосудик для размешивания и заливалась жидкой фазой известной концентрации. Растворы выдерживались в термостате от 8 до 26 дней. Твердые фазы определялись кристаллооптически. В жидкой фазе K, Ca и $SO_4$ определялись обычными весовыми методами. Результаты опытов сведены в табл. 1. Изученная диаграмма растворимости состоит из четырех ветвей (фиг. 1). Ветвь *AB*, отвечающая растворимости ангидрита $CaSO_4$, несколько понижается под влиянием сульфата калия ($K_2SO_4$). Ветвь *BC* в пределах от 4 до 6% $K_2SO_4$ отвечает растворимости калийпентакальцийсульфата $5CaSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot H_2O$; ветвь *CD* — сингениту $K_2SO_4 \cdot CaSO_4 \cdot H_2O$. Состав всех точек, нанесенных на диаграмму, был получен экспериментально, за исключением точки совместной кристаллизации ангидрит + пентасульфат, которая была получена графически и проверена синтетически. Линии, соединяющие состав двойных солей (сингенита и пентасульфата) с началом коор-

Таблица 1

**Изотерма растворимости при 55° системы $K_2SO_4$ — $CaSO_4$ — $H_2O$**

| № по пор. | Жидкая фаза (в вес. %) | | | | | Твердая фаза (кристаллооптические определения) | Время опыта в днях |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $K^+$ | $SO_4''$ | $Ca^{++}$ | $K_2SO_4$ | $CaSO_4$ | | |
| 1 | — | — | 0,054 | — | 0,183 | Ангидрит | 8 |
| 2 | 0,56 | 0,81 | 0,036 | 1,30 | 0,129 | Ангидрит | 22 |
| 3 | — | 5,42 | 0,012 | 9,83 | 0,033 | Сингенит | 15 |
| 4 | 2,26 | 2,84 | 0,032 | 5,02 | 0,108 | Пентасульфат | 16 |
| 5 | 6,76 | 8,32 | 0,005 | 15,09 | 0,007 | Сингенит + $K_2SO_4$ | 13 |
| 6 | 2,69 | 3,25 | 0,028 | 5,92 | 0,095 | Пентасульфат + сингенит | 26 |
| 7 | 1,19 | 1,62 | 0,035 | 2,94 | 0,125 | Ангидрит | 20 |
| 8 | 1,93 | — | 0,032 | 4,20 | 0,120 | Ангидрит + пентасульфат | 20 |

динат, не проходят через соответствующие ветви кристаллизации, следовательно, обе соли растворяются инконгруэнтно.




Фиг. 1. Изотерма растворимости при 55° системы $K_2SO_4$ — $CaSO_4$ — $H_2O$

Образование пентасульфата (фиг. 2) при этой температуре из ангидрита, так и его разложение в ангидрит, повидимому, происходит через стадию образования сингенита (микроскопические наблюдения).

Кристаллооптические константы сингенита

$$Ng = 1{,}518;\ Nm = 1{,}517;\ Np = 1{,}501.$$

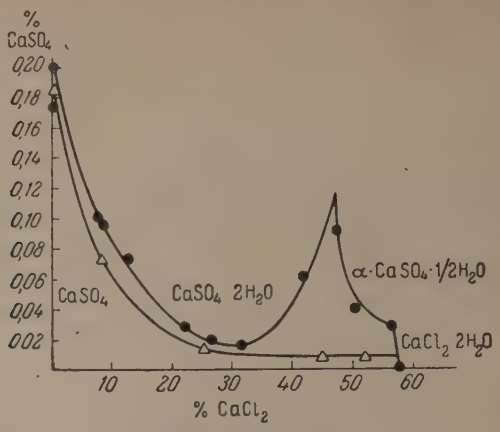
Кристаллооптические константы калийпентакальцийсульфата

$$Ng = 1{,}568;\ Nm = 1{,}569;\ Np = 1{,}556\ (Ляшенко).$$

### Тройная система $CaSO_4$ — $CaCl_2$ — $H_2O$ при 55°

Эта система изучена при 55° как в стабильном, так и в метастабильном состоянии (фиг. 3). Метастабильная диаграмма состоит из ветви растворимости двуводного гипса $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, α-полугидрата $\alpha$-$CaSO_4 \cdot {}^1/_2H_2O$ и двуводного хлористого кальция $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ [9]. Интересно отметить, что растворимость гипса под влиянием хлористого кальция сначала понижается от 0,2 до 0,02% $CaSO_4$, а затем повышается до 0,1%. Чем это можно объяснить, пока трудно сказать.

Стабильная диаграмма состоит из ветви растворимости ангидрита $CaSO_4$ и двуводного хлористого кальция $CaCl_2 \cdot 2H_2O$. При температуре 55° растворимость гипса и ангидрита мало отличаются между собой, чем




**Фиг. 3. Изотерма растворимости при 55° системы $CaCl_2 — CaSO_4 — H_2O$**

можно объяснить близость ветвей стабильной и метастабильной фазы. Нужно отметить большую устойчивость метастабильных форм гипса при этой температуре (табл. 2).

Таблица 2

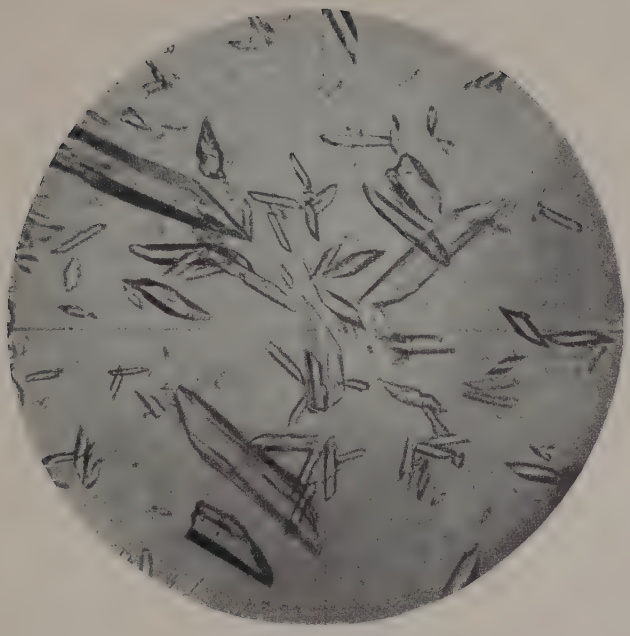
**Изотерма растворимости при 55° системы $CaSO_4 — CaCl_2 — H_2O$**

| № по пор. | Жидкая фаза в вес. % | | | | | | Твердая фаза * |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $Ca^{\cdot\cdot}$ | $Cl'$ | $SO_4''$ | $CaCl_2$ | $CaSO_4$ | $H_2O$ | |
| 1 | 2,82 | 5,26 | 0,102 | 8,23 | 0,102 | 91,67 | Гипс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ |
| 2 | 3,31 | 5,78 | 0,068 | 9,08 | 0,097 | 90,82 | » $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ |
| 3 | 4,85 | 8,66 | 0,053 | 13,55 | 0,075 | 86,38 | » $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ |
| 4 | 8,13 | 14,70 | 0,022 | 23,00 | 0,030 | 76,97 | » $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ |
| 5 | 9,78 | 17,52 | 0,015 | 27,08 | 0,020 | 73,97 | » $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ |
| 6 | 11,01 | 20,41 | 0,011 | 31,91 | 0,016 | 68,07 | » $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ |
| 7 | 15,35 | 27,35 | 0,043 | 42,50 | 0,061 | 57,44 | » $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ |
| 8 | 17,41 | 30,49 | 0,065 | 47,47 | 0,090 | 52,14 | $\alpha$-$CaSO_4 \cdot {}^1/_2 H_2O$ |
| 9 | 18,23 | 32,14 | 0,029 | 50,45 | 0,040 | 49,51 | $\alpha$-$CaSO_4 \cdot {}^1/_2 H_2O$ |
| 10 | 18,57 | 32,71 | 0,007 | 51,30 | 0,010 | 48,69 | $\alpha$-$CaSO_4 \cdot {}^1/_3 H_2O$ |
| 11 | 20,45 | 36,38 | 0,022 | 56,94 | 0,030 | 43,03 | $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ + $\alpha$-$CaSO_4 \cdot {}^1/_2 H_2O$ |
| 12 | 3,04 | 5,73 | 0,050 | 8,42 | 0,075 | 91,51 | Ангидрит |
| 13 | 9,55 | 17,62 | 0,009 | 27,0 | 0,013 | 73,00 | » |

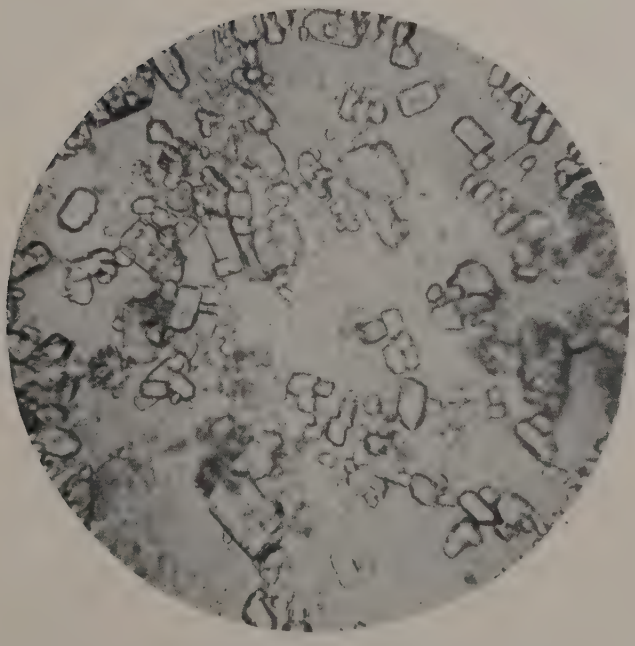
* Твердая фаза определялась кристаллооптически Ляшенко.

## Тройная система $KCl — CaCl_2 — H_2O$ при 55°

Система исследовалась рядом авторов при различных температурах. Мнения различных авторов о химизме системы расходились. Так, было предположение о возможности существования соединения $KCl,CaCl_2 \cdot 6H_2O$, аналогичного карналлиту, высказанное в трудах ГИПХ'а, Шойхет и Лукьяновой [4], изучивших ее в широком диапазоне температур от —10 до 130°, применительно к переработке на $CaCl_2$ маточных щелоков бер-



Фиг. 2. Калийпентакальцийсульфат
$5CaSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot H_2O$ (× 250)



Фиг. 5. Гидрофилит $KCl \cdot CaCl_2$ (×250)

Таблица 3

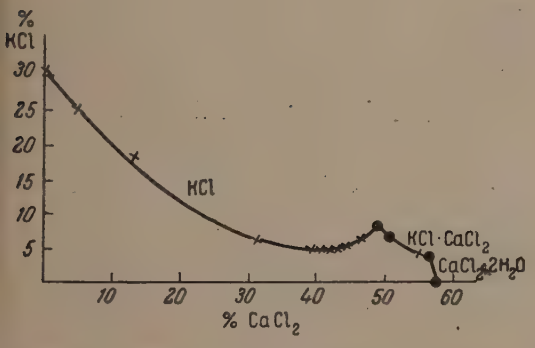
**Изотерма растворимости при 55° системы KCl — $CaCl_2$ — $H_2O$**

| № по пор. | Жидкая фаза в вес. % | | | | | Твердая фаза |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $Ca^{··}$ | $K^{·}$ | $Cl'$ | $CaCl_2$ | KCl | |
| 1 | 19,98 | 2,43 | 37,51 | 55,26 | 4,63 | $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ |
| 2 | 20,37 | 2,34 | 37,90 | 56,40 | 4,46 | $CaCl_2 \cdot 2H_2O + KCl \cdot CaCl_2$ |
| 3 | 1,74 | 13,44 | 15,20 | 4,82 | 25,66 | KCl |
| 4 | 11,40 | 3,33 | 3,05 | 31,55 | 6,35 | KCl |
| 5 | 14,51 | 2,72 | 28,07 | 40,18 | 5,11 | KCl |
| 6 | 4,60 | 9,63 | 16,48 | 12,75 | 18,27 | KCl |
| 7 | 11,52 | 3,18 | 23,48 | 31,89 | 6,07 | KCl |
| 8 | — | — | — | 49,35 | 7,79 | $KCl \cdot CaCl_2$; KCl |

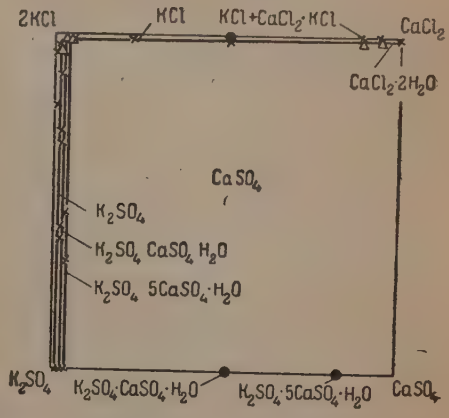
толетового производства. В дальнейшем Ляйтфут [5] устанавливает при 35 и 75° двойную соль состава $2KCl \cdot CaCl_2 \cdot 2H_2O$.

В 1950 г. Ассарсон [6] вновь детально исследует систему и дает ее политерму; при помощи метода Шрейнемакерса ему удается доказать, что состав получающейся двойной соли $CaCl_2 \cdot KCl$.

Дергунов и Бергман [7] обнаруживают это двойное соединение в расплавах солей. При исследовании растворимости тройной системы при




Фиг. 4. Изотерма растворимости при 55° системы $CaCl_2$—KCl—$H_2O$




Фиг. 6. Изотерма растворимости при 55° системы $CaSO_4$ — KCl — $H_2O$

55° нами установлено существование трех ветвей кристаллизации: KCl, $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ и двойной соли $KCl \cdot CaCl_2$ (фиг. 4).

Двойная соль $KCl \cdot CaCl_2$, впервые кристаллооптически исследованная Ляшенко, соответствует мало изученному природному минералу гидрофилиту (Ng = 1,572; Np = 1,526) (фиг. 5). Температурные границы существования $KCl \cdot CaCl_2$, по данным последних авторов, от 37,8° и до расплавов. Нужно отметить трудность выделения этой соли ввиду большой вязкости растворов, из которых она получается. Результаты опытов сведены в табл. 3.

## Взаимная система $CaSO_4$ — KCl — $H_2O$ при 55°

Впервые изучена автором при 25° в 1947 г. [9]. При 55° диаграмма растворимости состоит из следующих полей (фиг. 6):

1) поля ангидрита $CaSO_4$, занимающего максимальную площадь 96,50% от всей площади квадрата;

2) поля пентасульфата, непосредственно прилегающего к полю ангидрита: 0,66% от всей площади квадрата;

3) поля сингенита, находящегося между полями ангидрита и сингенита;

4) поля сульфата калия, небольшого по размерам и прилегающего, с одной стороны, к полю сингенита, а с другой — граничащего с полем хлористого калия: 0,32%;

5) поля хлористого калия, граничащего, с одной стороны, с ангидритом и в небольшой части с сульфатом калия, сингенитом и пентасульфатом: 0,50%. Таким образом, поле хлористого калия граничит со всеми полями системы, образуя 4 тройные точки;

6) поля хлористого кальция, имеющего наименьшую площадь из всех полей, 0,03% (от всей площади квадрата);

7) поля двойной соли $KCl \cdot CaCl_2$, граничащего с полем KCl, с полем $CaSO_4$ и полем $CaCl_2 \cdot 2H_2O$.

Стабильные точки совместной кристаллизации внутри системы:

1. KCl, $K_2SO_4$, сингенит — состав в ионных процентах; 96,40 $Cl_2$; 3,60 $SO_4$; 0,86 Ca; 99,14 $K_2$.

2. KCl; сингенит; пентасульфат: 99,0 $Cl_2$; 1,0 $SO_4$; 88,0 $K_2$; 2,0 Ca.

3. KCl; пентасульфат; $CaSO_4$; 0,70 $SO_4$; 99,30 $Cl_2$; 3,3 Ca; 96,7 $K_2$.

4. $KCl \cdot CaCl_2$; $CaCl_2 \cdot 2H_2O$; $CaSO_4$; 0,70 $SO_4$; 99,3 $Cl_2$; 5,7 $K_2$; 94,3 Ca.

5. KCl; $CaCl_2 \cdot KCl$; $CaSO_4$; 7 полей кристаллизации, 5 точек совместной кристаллизации трех фаз; 7 точек совместной кристаллизации двух фаз. Поля внутри системы ограничивались методом добавок к нонвариантным растворам тройных систем третьей соли. Отдельные растворы выдерживались в термостате от 10 до 25 дней. Средняя продолжительность установления равновесия 2 недели (при условии, что раствор перемешивался с готовыми твердыми фазами). При температуре 55° равновесие устанавливается заметно быстрее, чем при 25°.

Реакция взаимодействия сульфата кальция с хлористым калием в растворе обычно сопровождается образованием, наряду с хлористым кальцием, сингенита, растворимость которого меньше, чем растворимость ангидрита, что, естественно, вызывает сдвиг реакции слева направо.

Следующая стадия реакции приводит в известных условиях к образованию пентасульфата $5CaSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot H_2O$. В то время как образование сингенита происходит в широком диапазоне температур от 0 и до 100°, образование пентасульфата происходит выше 32° [8].

$$CaSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot H_2O + 4CaSO_4 = 5CaSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot H_2O.$$

При сравнении диаграммы растворимости при 55° с диаграммой растворимости при 25° [9] можно заключить, что:

1. Повышение температуры отрицательно влияет на реакцию обмена между $CaSO_4$ и KCl, так как поле сингенита, по сравнению с другими полями кристаллизации, при этом уменьшается, а следовательно, увеличивается его растворимость [9]. Растворимость же ангидрита с увеличением температуры понижается, что подтверждает ранее высказанные взгляды, что эта реакция имеет отрицательный температурный коэффициент.

2. Число отдельных полей в системе по мере увеличения температуры увеличивается. При 25° отсутствуют двойные соли: пентасульфат и гидрофилит [9].

3. Стабильной формой сульфата кальция при 25° является двуводный гипс, в то время как при 55° — ангидрит.

Для выяснения возможности реакции обмена между $CaSO_4$ и KCl в твердом состоянии под влиянием давления были подсчитаны молекуляр-

Таблица 4

## Изотерма растворимости при 55° взаимной системы $CaSO_4$ — KCl — $H_2O$

| № по пор. | Состав жидкой фазы в вес. % | | | | | Состав жидкой фазы в ион-эквивал. | | | | | Состав твердой фазы | Длительность в установлении равновесия |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $K_2$ | Ca | $Cl_2$ | $SO_4$ | $H_2O$ | $K_2$ | Ca | $SO_4$ | $Cl_2$ | $H_2O$ на 1000 ион-эквивал. | | |
| 1 | 2,34 | 20,37 | 37,90 | — | 39,39 | 5,56 | 94,44 | — | 100,00 | 4062,0 | $CaCl_2 \cdot 2H_2O + KCl$ | 10 дней |
| 2 | 6,76 | 0,005 | — | 8,32 | 84,91 | 99,88 | 0,12 | 100,00 | — | 54,517 | Сингенит + $K_2SO_4$ | 14 » |
| 3 | 2,69 | 0,03 | — | 3,25 | 94,03 | 97,86 | 2,14 | 100,00 | — | 148,477 | Пентасульфат + сингенит | 14 » |
| 4 | 1,93 | 0,03 | — | 2,37 | 95,67 | 97,05 | 2,95 | 100,00 | — | 208,808 | Ангидрит + пентасульфат | 14 » |
| 5 | 16,40 | — | 14,36 | 0,71 | 68,53 | 100,00 | — | 3,53 | 96,47 | 18,124 | $KCl + K_2SO_4$ | 14 » |
| 6 | 15,71 | 0,007 | 14,04 | 0,71 | 69,47 | — | 0,86 | 3,60 | 96,40 | 18,901 | Сингенит, KCl, $K_2SO_4$ | 10 » |
| 7 | 8,81 | 0,04 | 5,48 | 3,52 | 82,15 | 99,11 | 0,89 | 32,16 | 67,83 | 40,022 | Сингенит, $K_2SO_4$ | 25 » |
| 8 | 11,69 | 0,02 | 10,09 | 0,27 | 77,93 | 99,66 | 0,34 | 1,94 | 98,06 | 29,827 | Сингенит, KCl | 45 » |
| 9 | — | 0,01 | 8,35 | 2,84 | 76,38 | 99,87 | 0,13 | 20,05 | 79,95 | 28,785 | Сингенит, $K_2SO_4$ | 21 » |
| 10 | 5,44 | 0,06 | 4,55 | 0,81 | 89,14 | 97,69 | 2,31 | 11,62 | 88,38 | 68,823 | Сингенит + пентасульфат | 14 » |
| 11 | 3,21 | 0,03 | 1,16 | 2,37 | 93,23 | 98,38 | 1,62 | 60,09 | 39,91 | 125,126 | Сингенит | 10 » |
| 12 | 2,65 | 0,04 | 1,18 | 1,77 | 94,36 | 96,86 | 3,14 | 52,54 | 47,46 | 149,510 | Ангидрит + пентасульфат | 18 » |
| 13 | 8,25 | 0,06 | 5,38 | 2,94 | 83,37 | 98,71 | 1,29 | 28,75 | 71,25 | 43,490 | Сингенит | 12 » |
| 14 | 2,50 | 0,04 | 0,79 | 2,10 | 94,57 | 96,99 | 3,11 | 66,25 | 33,75 | 159,060 | Пентасульфат | 15 » |
| 15 | 16,08 | 0,45 | 15,81 | 0,11 | 67,55 | 94,82 | 5,18 | 0,50 | 99,50 | 172,894 | Ангидрит + KCl | |
| 16 | 3,19 | 0,05 | 1,93 | 1,42 | 93,41 | 96,91 | 3,09 | 35,14 | 64,85 | 123,340 | Ангидрит + пентасульфат | 18 » |
| 17 | 5,65 | 0,09 | 4,82 | 0,65 | 88,79 | 96,79 | 3,21 | 9,05 | 90,95 | 66,024 | Сингенит + пентасульфат | 8 » |
| 18 | 9,05 | 4,60 | 16,00 | 0,09 | 70,00 | 50,22 | 49,78 | 0,43 | 99,57 | 17,130 | Ангидрит + KCl | 14 » |
| 19 | 1,98 | 19,98 | 37,15 | 0,005 | 40,89 | 4,84 | 95,16 | 0,02 | 99,98 | 4,331 | Ангидрит + $KCl \cdot CaCl_2 + CaCl_2 \cdot 2H_2O$ | 21 » |
| 20 | 4,24 | 18,09 | 36,21 | 0,005 | — | 10,73 | 89,27 | 0,02 | 99,98 | — | $KCl + KCl \cdot CaCl_2 + CaSO_4$ | |

ные объемы исходных и получающихся веществ в реакции: $CaSO_4 + 2KCl \leftrightarrows K_2SO_4 + CaCl_2$. Подсчет молекулярных объемов показал, что увеличение давления не должно благоприятствовать реакции образования хлористого кальция и сингенита. Действительно, опыты, проведенные на гидравлическом прессе под давлением до 20 т, подтвердили теоретические расчеты: хлористого кальция в смесях, подвергнутых давлению, обнаружено не было.

Факты, полученные в результате изучения взаимной системы, позволили подойти к вопросу образования хлористого кальция в природных рассолах. Нахождение хлористого кальция в природных озерах 2-го класса (классификация Курнакова) [10] обычно объясняется на основании следующих реакций метаморфизации:

1) реакции Курнакова:

$$2Ca(HCO^3)_2 + MgCl_2 = CaCl_2 + CaMg(CO_3)_2 + 2H_2O;$$

2) реакции катионного обмена:

Ca — алюмосиликат + $MgCl_2 \rightleftarrows$ Mg — алюмосиликат + $CaCl_2$.

Исследование Уразова [11] Бакинских озер Апшеронского полуострова показали в них высокое содержание хлористого кальция, доходящее до 12%. В Перекопских озерах Крыма содержание $CaCl_2$ меньше и колеблется от 0,2 до 2,2%. Курнаков объясняет избыток иона кальция в последних именно первой реакцией метаморфизации [10]. В Соликамских соляных отложениях хлористый калий встречается в парагенезе с ангидритом. В своих исследованиях этого месторождения Морачевский [12] устанавливает наличие хлористого кальция в зоне кристаллизации калиевых солей в количестве от 0,3 до 3,3%. Причем, как отмечает автор, в зоне кристаллизации каменной соли хлористый кальций не встречается. Так как преобладающим кальциевым соединением в этом соляном месторождении является ангидрит ($CaSO_4$), наличие хлористого кальция в зоне кристаллизации калиевых солей можно объяснить реакцией обмена:

$$2CaSO_4 + 2KCl + H_2O = CaSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot H_2O + CaCl_2,$$

происходящей в период усыхания Пермского моря, при формировании соляных залежей Верхне-Камского месторождения.

Взаимодействие между хлористым калием и ангидритом может давать значительные количества хлористого кальция. Например, в точке *C* на фиг. 6, где имеется совместная кристаллизация хлористого калия и ангидрита, содержание хлористого кальция в жидкой фазе доходит до 12%. Ввиду того что эта реакция протекает интенсивнее при более низких температурах, возможность ее в природе расширяется. Хотя для Соликамского месторождения и не исключены другие реакции метаморфизации, но вышеприведенные соображения подтверждаются следующим:

1) наличием парагенеза хлористого калия с ангидритом;

2) присутствием хлористого кальция в зоне кристаллизации калиевых солей и его отсутствием в зоне кристаллизации каменной соли.

## ВЫВОДЫ

1. Изучена растворимость при 55° во взаимной системе:

$$[CaSO_4 + 2KCl \rightleftarrows K_2SO_4 + CaCl_2] — H_2O$$

и в тройных системах:

$KCl — CaCl_2 — H_2O$; $CaSO_4 — CaCl_2 — H_2O$; $CaSO_4 — K_2SO_4 — H_2O$.

2. Во взаимной системе установлено 7 полей кристаллизации, из которых 3 поля соответствуют двойным солям: сингениту $K_2SO_4 \cdot CaSO_4 \cdot H_2O$; калийпентакальцийсульфату $5CaSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot H_2O$ и гидрофилиту $KCl \cdot CaCl_2$.

3. Реакция образования хлористого кальция протекает благодаря образованию труднорастворимой двойной соли сингенита.

4. Понижение температуры благоприятствует реакции обмена.

5. Нахождение хлористого кальция в зоне кристаллизации калийных солей Соликамского месторождения может быть объяснено, наряду с другими реакциями метаморфизации, изученной реакцией обмена.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академия Наук СССР

Поступило
7.VII.1951

## ЛИТЕРАТУРА

1. H. Struve, Z. Chem. 5, 323 (1869).
2. D. Krüll, Kali 17, H. 6, 67 (1933).
3. A. E. Hill, J. Am. Chem. Soc. 59, 2242 (1937).
4. Д. Н. Шойхет и Е. И. Лукьянова, Сб. исследов. работ сотр. ГИПХ, 34 (1940).
5. W. J. Lightfoot a. C. F. Prutton, J. Am. Chem. Soc. 69, N 9, 2098 (1947).
6. G. H. Assarsson, J. Am. Chem. Soc. 72, N 4 (1950).
7. Е. П. Дергунов и А. Г. Бергман, ДАН 75, № 6, 815 (1950).
8. Я. Г. Вант-Гофф, Океанические соляные отложения, 1936.
9. В. Н. Свешникова, Изв. сектора физико-химического анализа, 17, 345 (1949).
10. Н. С. Курнаков, Магниевые озера Перекопской группы, Известия Академии Наук, 137 (1917).
11. Г. Г. Уразов, К исследованию озер юга России, 1919.
12. Ю. В. Морачевский, Очерки геохимии Верхне-Камских соляных отложений, 1939.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1952, № 1

Л. Я. МАРГОЛИС и О. М. ТОДЕС

# КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ЭТИЛЕНА НА ХРОМИТЕ МАГНИЯ

В ранее опубликованных работах [1] нами была изучена кинетика окисления изооктана и этилена в струе на катализаторах, принадлежащих по своей структуре к типу шпинелей (хромиты, алюминаты и др.). Изучить в динамических условиях определяющую стадию процесса окисления на различных катализаторах с добавками не представляется возможным. В этой работе мы приводим результаты изучения реакции окисления этилена в вакуумной установке в статических условиях при низких давлениях (0,1—2 мм рт. ст.). Так же как и в струе на катализаторах типа $Me^{II}O$, $Me^{III}O_4$, реакция идет до конца, т. е. до углекислого газа и воды.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 1. Газы

Этилен получался дегидратацией этилового спирта на активной окиси алюминия и был очищен от примесей путем многократного вымораживания и фильтрацией через активный уголь. Кислород приготовлялся разложением дважды перекристаллизованного перманганата калия и очищался вымораживанием примесей.

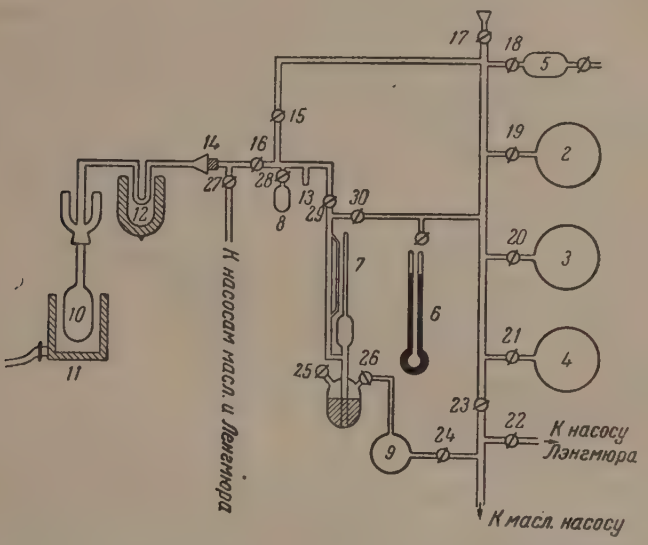
### 2. Катализатор

Для исследования выбран магнийхромовый катализатор, представляющий смесь хромита магния и избыточной окиси магния. В качестве добавки применялась натриевая соль кремневой кислоты. Удельная поверхность магнийхромового контакта измерялась по адсорбции азота при температуре 183° и составляла 70 м²/г. Еловичем с сотрудником были изучены на этих контактах изотермы сорбции пропилена при температурах — 23 и —63° в широком интервале давлений от $10^{-4}$ мм рт. ст. до 700 мм рт. ст. путем взвешивания на кварцевых весах Мак-Бена. Методом Рогинского был произведен анализ неоднородности поверхности и показано, что магнийхромовый контакт обладает неоднородной поверхностью с широким набором участков по теплотам молекулярной сорбции. При введении добавок в катализатор удельная поверхность почти не изменяется.

### 3. Схема установки и методика работы

Изучение окисления этилена кислородом проводилось в статической системе, изображенной на фиг. 1. Из колб для хранения газов *2*, *3*, *4* газ попадает в гребенку *1* и впускается через краны *15* и *16* в реактор *10*. Последний помещается в электрическую печь *11*, напряжение в которой регулировалось вариатором, включенным через стабилизатор. Измерение температуры производилось у стенок реактора медь-константановой термопарой по потенциометру. Колебания температур обычно не превы-

шали ±2°. В ряде случаев для более точных измерений применялись бани с постоянно кипящими жидкостями: этиловый спирт 78°; толуол 110°; анилин 184°. Верхний шлиф реактора помещался в твердую двуокись углерода для защиты катализатора от паров замазки. Образующаяся в результате реакции вода вымораживалась в ловушке *12*, погруженной в сосуд Дьюара с твердой двуокисью углерода. Измерение реакции проводилось по падению давления в манометре Мак-Леода *7*, соединенном с форвакуумной колбой *9*.



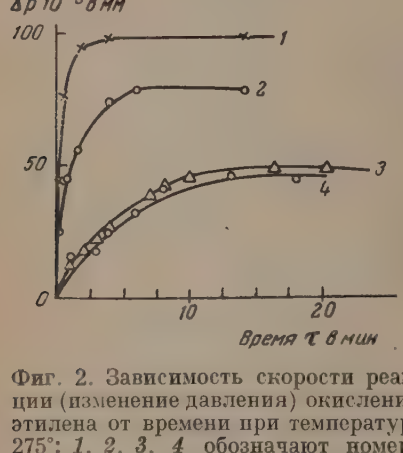

Фиг. 1. Схема установки: *2*, *3*, *4* — сборники газов; *5* — калиброванный объем; *6* — манометр; *7* — манометр Мак-Леода; *8* — поглотитель со щелочью; *9* — форвакуумная колба; *10* — реактор; *11* — электропечь; *12* — ловушка; *13* — петли для анализа газов; *14* — переходный шлиф; *15—31* краны

Кроме того, количество образующегося углекислого газа на установке измерялось поглощением его твердой щелочью в поглотителе *8* и вымораживанием в петле *13*. Методика работы была следующей: навеска катализатора (0,02—0,2 г хромита магния) помещалась в реактор, защищалась твердой двуокисью углерода от паров замазки и при температуре 450° тренировалась 2 часа. Затем устанавливалась температура, при которой производился опыт, и катализатор выдерживался в течение часа при этой температуре. В отсутствие катализатора в тождественных условиях были сняты перепускные коэффициенты тех же газов при разных температурах. Чистый газ этилен, кислород, либо их стехиометрическая смесь, перепускались из определенного объема в реактор и снималась кинетика реакции окисления по изменению давления; образующаяся в результате реакции вода вымораживалась в ловушке, помещенной в твердую двуокись углерода. В определенные промежутки времени смесь газов анализировалась на содержание в ней углекислого газа, этилена и кислорода.

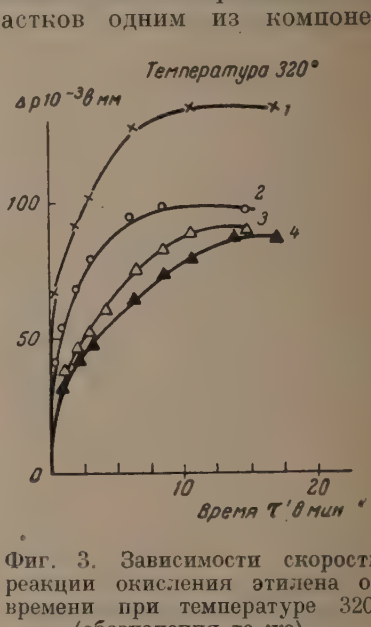
### 4. Окисление стехиометрической смеси этилена и кислорода

На фиг. 2, 3, 4 представлены кинетические кривые окисления стехиометрической смеси этилена и кислорода. В координатах изменения давления (в мм рт. ст.) и времени $t$ (в минутах) кривая сначала круто возрастает, а затем наступает насыщение.

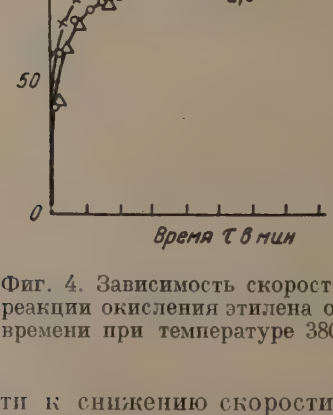
В статических условиях при низких давлениях по мере проведения реакции окисления скорость процесса уменьшалась и достигала некоторой постоянной величины, которая уже при дальнейшей работе не изменялась. При окислении смеси этилена с воздухом в динамической установке активность магнийхромового катализатора оставалась неизменной в течение длительного времени. Снижение активности контакта в статической установке можно объяснить обратимой или необратимой порчей поверхности. Заполнение активных участков одним из компонентов




Фиг. 2. Зависимость скорости реакции (изменение давления) окисления этилена от времени при температуре 275°: *1*, *2*, *3*, *4* обозначают номера последовательных опытов




Фиг. 3. Зависимости скорости реакции окисления этилена от времени при температуре 320° (обозначения те же)




Фиг. 4. Зависимость скорости реакции окисления этилена от времени при температуре 380°

реакции может привести к снижению скорости реакции. Одновременно с каталитической реакцией может идти [2] хемосорбция, которая, с точки зрения ряда исследователей, является сложным процессом, приводящим, с одной стороны, к активации молекул реагирующих веществ на поверхности, с другой стороны, к явлению, когда прочно связанная с поверхностью молекула уже не вступает в реакцию, и в этом случае хемосорбция становится тупиком для реакции. С этой точки зрения подробный анализ баланса реакции дает возможность расчленить процесс хемосорбции и реакции. В табл. 1 показано, что по мере протекания реак-

ции окисления стехиометрической смеси доля окисленного этилена непрерывно падает и составляет через 5 опытов всего 18%, тогда как доля сорбированного этилена на поверхности контакта от опыта к опыту возрастает и достигает 60%. Падение суммарной скорости (см. фиг. 2, 3) и достижение так называемого «стационарного» состояния является ложным, так как в этих условиях этилен почти не окисляется, а только блокирует поверхность катализатора. Одновременно с сорбцией этилена происходит и сорбция кислорода, который не вступает в реакцию с этиленом. При этом надо отметить, что доля неиспользованного этилена (остаток) остается постоянной, т. е. поверхность не насыщена сорбированным углеводородом, тогда как доля неиспользованного кислорода от опыта к опыту возрастает и достигает 20%. Иначе говоря, либо энергия активации сорбции этилена значительно больше энергии активации сорбции кислорода и тогда процесс определяет сорбция этилена, либо они сорбируются на разных центрах и доля адсорбционных участков для кислорода значительно меньше, чем для сорбции этилена.

Таблица 1

**Баланс реакции окисления стехиометрической смеси этилена с кислородом**

| № опытов | Начальное давление стехиометрической смеси $p_0$ в мм рт. ст. | Этилен в % | | | Кислород в % | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | на окисление | сорбированный на поверхности | остаток | на окисление | сорбированный на поверхности | остаток |
| 1 | 0,182 | 79,5 | 14,3 | 5,5 | 79,5 | 14,5 | 5,5 |
| 2 | 0,172 | 70,0 | 26,3 | 3,7 | 70,0 | 20,8 | 8,2 |
| 3 | 0,172 | 62,8 | 32,6 | 4,6 | 62,8 | 23,8 | 13,4 |
| 4 | 0,172 | 53,2 | 42,2 | 2,1 | 53,2 | 27,3 | 19,5 |
| 5 | 0,172 | 18,6 | 60,6 | 1,6 | 18,6 | 51,3 | 20,1 |
| | | Впущен кислород 99 мм рт. ст. | | | | | |
| 6 | 0,163 | 78,0 | 21,0 | 0,5 | 78,0 | 20,5 | 0,5 |

Возможно, что, кроме сорбции, может протекать и процесс растворения кислорода в катализаторе. «Испорченную поверхность» можно регенерировать путем реакции с кислородом в газовой фазе (опыт 6, табл. 1); этилен на поверхности выжигается и активность контакта восстанавливается почти до первоначальной.

При проведении реакции в струе в избытке кислорода имеем все время регенерацию поверхности кислородом, и поэтому активность контакта не изменяется в течение длительного времени. Несомненно, что изменение активности контакта будет наблюдаться при окислительных реакциях с контактом кислорода меньше стехиометрической. Аналогичное изменение поверхности наблюдалось Еловичем с сотрудниками при изучении реакции окисления CO на $MnO_2$ [2].

Процесс выражается следующим кинетическим уравнением:

$$\frac{dq}{dt} = ae^{-\alpha q}(q_0 - q), \qquad (1)$$

где $q$ — количество реагирующего вещества; $\alpha$ и $a$ — постоянные; $t$ — время. Коэффициент $\alpha$ представляет собой меру энергетической неоднородности поверхности. По мере проведения процесса, а следовательно, и хемосорбции, поверхность нивелируется и становится более однородной и кинетической, закон переходит в мономолекулярный

$$w = k(q_0 - q). \qquad (2)$$

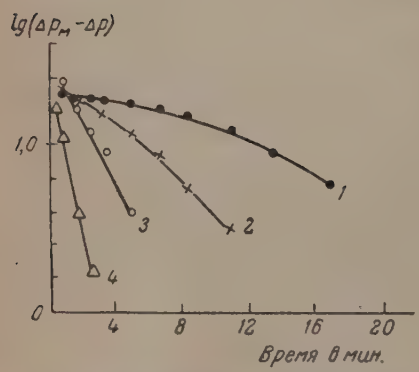
При окислении этилена на магнийхромовом катализаторе наблюдался такой же кинетический закон и по мере проведения реакции изменялась поверхность. На фиг. 5 показан переход реакции к мономолекулярному закону. При введении добавки (силикат натрия) в магнийхромовый катализатор закон реакции окисления для этилена как в динамической установке при атмосферном давлении, так и в статической при низких давлениях, не изменяется.

На фиг. 6 представлены результаты окисления этилена на контакте с различным содержанием добавки. Если уравнение скорости реакции следующее

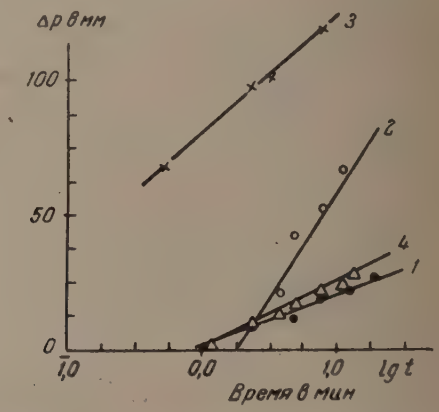
$$w = w_0 e^{-\alpha \Delta p}, \qquad (3)$$

где $w_0$ — начальная скорость; $\alpha$ — коэффициент; $\Delta p$ — изменение давления вследствие реакции в миллиметрах, то

$$\frac{1}{2{,}3}\alpha\Delta p = \log \alpha w_0 + \log\left(t + \frac{1}{\alpha w_0}\right).$$




Фиг. 5. Кинетические кривые окисления этилена: *1*, *2*, *3*, *4* — номера последовательных опытов




Фиг. 6. Зависимость скорости реакции окисления стехиометрической смеси этилена с кислородом на различных контактах от логарифма времени при температуре 320°: *1* — магнийхромовый контакт; *2* — магнийхромовый + 1% силиката натрия; *3* — магнийхромовый + 2% силиката натрия; *4* — магнийхромовый + 3% силикатанатрия

Представив это уравнение, отвечающее двум экспериментальным точкам, и разделив одно на другое [4], получим

$$\frac{\log(1 + \alpha w_0 t_1)}{\log(1 + \alpha w_0 t_2)} = \frac{\Delta p_1}{\Delta p_2}.$$

Подобрав пары точек таким образом, чтобы отношение

$$\frac{\Delta p_1}{\Delta p_2} = 2,$$

тогда

$$\alpha w_0 = \frac{t_2 - 2t_1}{t_1^2},$$

где $t_2$ и $t_1$ — время; $w_0$ — начальная скорость; $\alpha$ — коэффициент.

Коэффициент $\alpha$ вычисляется из следующего уравнения

$$\alpha = \frac{2{,}3\left[\log\left(t_1 + \frac{1}{\alpha w_0}\right) - \log\left(t_2 + \frac{1}{\alpha w_0}\right)\right]}{\Delta p},$$

где $\Delta p$ — изменение давления в результате реакции.

В табл. 2 приведены величины начальных скоростей и коэффициентов неоднородности $\alpha$ для различных катализаторов.

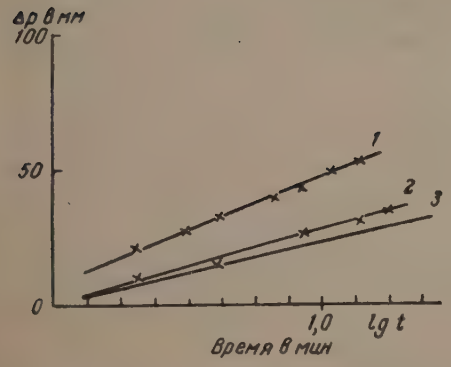
Как видно из таблицы, начальная скорость, соответствующая максимальной активности, изменяется в 100 раз. Коэффициент $\alpha$ при введении добавки сначала уменьшается очень резко, а затем медленно растет. Интересно отметить, что различное содержание добавок, повидимому, изменяет долю хемосорбции в реакции окисления этилена. На фиг. 7 приведены результаты окисления этилена на контактах с различным содержанием добавки в так называемом «стационарном состоянии» активности (фиг. 2, 3). Даже при таком изменении поверхности наблюдается зависимость начальной скорости и $\alpha$ от количества добавки.

Таблица 2

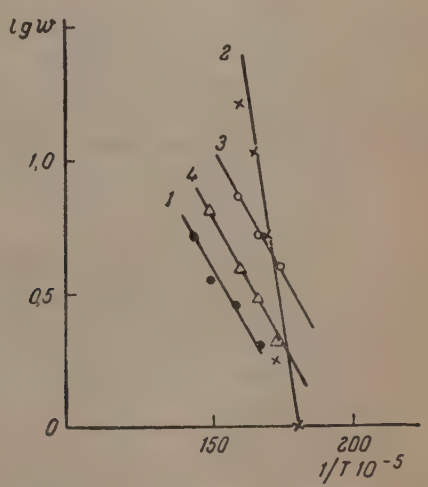
**Начальные скорости реакции окисления этилена и коэффициенты неоднородности для различных катализаторов**

| Катализатор | Начальная скорость в мм/мин | Коэффициент неоднородности $\alpha$ в $мм^{-1}$ |
|---|---|---|
| Чистый Mg — Cr | 9,7 | 0,120 |
| Mg — Cr + 1% $SiO_2$ | 9,3 | 0,010 |
| Mg — Cr + 2% $SiO_2$ | 1058,0 | 0,050 |
| Mg — Cr + 3% $SiO_2$ | 8,9 | 0,075 |

Если подсчитать значение энергии активации и предэкспоненциального множителя по начальным скоростям, то, как видно из фиг. 8 и 9, наблюдает



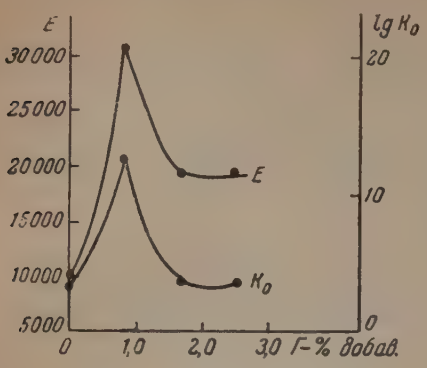

Фиг. 7. Зависимость скорости реакции окисления этилена от логарифма времени при температуре 300° при стационарной активности для различных контактов: *1* — магнийхромовый + 1% силиката натрия; *2* — магнийхромовый + 2% силиката натрия; *3* — магнийхромовый + 3% силиката натрия




Фиг. 8. Зависимость логарифма начальной скорости реакции окисления при «стационарном» состоянии поверхности от $1/T$ для различных контактов: *1* — магнийхромовый; *2* — магнийхромовым + 1% силиката натрия; *3* — магнийхромовый + 2% силиката натрия; *4* — магнийхромовым + 3% силиката натрия

ся такая же кривая с резким максимумом, как и при окислении этилена на катализаторах с добавками в динамических условиях при атмосферном

давлении. Значение энергии активации меняется в четыре раза при изменении содержания добавки в контакте.




Фиг. 9. Зависимость энергии активации и логарифма предэкспоненциального множителя от содержания добавки при окислении этилена на контактах при «стационарной» активности

В заключение считаем своим приятным долгом выразить благодарность С. З. Рогинскому за ценные советы.

## ВЫВОДЫ

1. Изучена реакция окисления этилена на магнийхромовом катализаторе с добавкой силиката натрия в статических условиях при давлениях до 2 мм рт. ст.
2. Показано, что активность контакта меняется вследствие протекания одновременно двух процессов — окисления и сорбции компонента.
3. Активность контакта восстанавливается обработкой поверхности кислородом.
4. В динамических условиях при небольшом избытке кислорода поверхность непрерывно регенерируется и активность контакта остается неизменной длительное время.
5. При окислении этилена в статических условиях на контактах с добавками установлены характерные особенности явления модифицирования, наблюдавшиеся нами ранее в динамических условиях.

Институт физической химии
Академии Наук СССР

Поступило
18.VII.1950

## ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Я. Марголис и О. М. Тодес, Изв. АН СССР, ОХН 5, 443 (1947); ДАН 8, 3, 421 (1947).
2. С. Ю. Елович, ЖФХ 9—10 (1940); С. З. Рогинский и С. Ю. Елович, Бюллетень Гос. ин-та азота 7, 1938; Б. П. Брунс, ЖФХ 21, 1011 (1947).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1952, № 1

С. З. РОГИНСКИЙ и М. И. ЯНОВСКИЙ

# ТЕОРИЯ ХРОМАТОГРАФИИ НА НЕОДНОРОДНЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ

## СООБЩЕНИЕ 1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ УЧАСТКОВ ТВЕРДОЙ ПОВЕРХНОСТИ ПО ТЕПЛОТАМ АДСОРБЦИИ ИЗ ДЕСОРБЦИОННЫХ КРИВЫХ

В последнее время отчетливо выяснилась невозможность построения теории адсорбции индивидуальных веществ и смесей на основе представлений об однородной поверхности. Благодаря развитию статистической теории адсорбционных явлений, учитывающей наличие на поверхности твердого тела участков с резко различными значениями адсорбционных и кинетических коэффициентов, удалось в значительной мере устранить эти затруднения. В области малых и средних заполнений теория неоднородных поверхностей находится в хорошем согласии с экспериментальными данными [1].

Теория хроматографических процессов разделения, открытых впервые Цветом [2], требует для своего построения знания статики адсорбции, поэтому при разработке теоретических основ адсорбционного разделения следует учитывать выводы статистической теории. Это особенно важно при работе в области малых заполнений.

Как показывает статистический анализ адсорбционных равновесий индивидуальных веществ, характер изотерм определяется так называемыми функциями распределения участков поверхности по теплотам адсорбции $\rho(Q)$. В случае адсорбции смесей характер адсорбционного равновесия смеси на неоднородной поверхности определяется, кроме $\rho(Q)$, видом функциональной связи между теплотами адсорбции компонентов смеси на одних и тех же участках поверхности [3]. В настоящей работе исследовалась возможность использования сравнительно простых хроматографических измерений для отыскания функции распределения $\rho(Q)$.

По статистической теории процесс, протекающий на активной поверхности, является результатом суммирования ряда независимых процессов на различных участках. Во многих случаях суммирование можно заменить интегрированием. Если, например, какое-либо свойство $F(x)$ поверхности $S$ зависит от переменной $x$, то для поверхности, не однородной в отношении $x$, значение свойства $F(x)$ выразится следующим интегралом [4]:

$$F(x) = \int_{x_1}^{x_2} f(x)\,\rho(x)\cdot dx. \qquad (1)$$

Здесь $\rho(x)$ — функция распределения поверхности $S$ по переменной $x$ или, иначе говоря, $\rho(x)$ представляет собой «статистический вес» участков с данным значением $x$, т. е.

$$\rho(x) = \frac{dS(x)}{dx},$$

$f(x)$ — зависимость изучаемого свойства $F$ от $x$ для однородной поверхности.

Зная $\rho(x)$, можно вычислить $F(x)$ для неоднородной поверхности и, наоборот, по известной закономерности $F(x)$ можно найти функцию распределения $\rho(x)$.

Применительно к адсорбционным равновесиям, интересующим нас интегральным свойством неоднородной поверхности является количество адсорбированного вещества как функция концентрации $\Phi(c)$. В качестве переменной выбирается теплота адсорбции $Q$ на отдельных участках поверхности. Заменив в интеграле (1) $x$ на $Q$, получим:

$$\Phi(c) = \int_{Q_1}^{Q_2} f(c)\,\rho(Q)\,dQ. \qquad (2)$$

Здесь $f(c)$ — изотерма адсорбции для однородной поверхности, являющаяся в свою очередь функцией от теплоты адсорбции $Q$; $\rho(Q)$ — функция распределения участков поверхности по теплотам адсорбции $Q$; $Q_2 - Q_1$ — интервал изменения теплот адсорбции. Строгое решение интеграла (2) обычно представляет значительные математические трудности [5], однако, как было показано одним из нас [1], при достаточно широком интервале изменения теплот адсорбции решение интеграла (2) может быть во многих случаях заменено с достаточной степенью точности решением более простого интеграла:

$$\Phi(c) \approx \int_{Q_n = RT \ln \frac{b_0}{c}}^{Q_{\max}} \rho(Q)\,dQ. \qquad (3)$$

Здесь $b_0$ — константа в уравнении для десорбционного множителя изотермы Ленгмюра:

$$b = b_0 e^{-Q/RT}.$$

Из уравнения (3) вытекает простой метод нахождения функции распределения $\rho(Q)$ по заданной изотерме адсорбции $\Phi(c)$ для неоднородной поверхности. При этом достаточно продифференцировать уравнение (3) по нижнему пределу:

$$\rho(Q) = \frac{1}{RT}\frac{d\Phi(c)}{d\ln c}. \qquad (4)$$

Уравнение (4) позволяет проводить прямую графическую обработку экспериментальной изотермы $\Phi(c)$ без предварительного нахождения ее аналитического выражения. Для этого достаточно нанести экспериментальные точки в координатах $\Phi(c)$ — $\ln c$ и провести графическое дифференцирование. Конкретные примеры анализа экспериментальных данных по адсорбционным равновесиям при помощи уравнения (4) разобраны в специальной монографии [1].

В хроматографической практике снятие изотермы адсорбции в области малых заполнений может представить значительные трудности. В этих случаях уравнением (4) нельзя воспользоваться для нахождения $\rho(Q)$. Однако благодаря определенному сходству уравнений (4) с общеизвестным основным уравнением хроматографии [6], функция $\rho(Q)$ может быть легко найдена из десорбционных кривых. Сущность предлагаемого метода заключается в следующем. Основное уравнение хроматографии [6] дает следующую простую зависимость между главными параметрами хроматографического процесса:

$$\frac{V}{x} = M\frac{d\Phi(c)}{dc} = M\Phi'(c) \qquad (5)$$

или

$$\Phi'(c) = \frac{1}{M} \cdot \frac{V}{x}. \qquad (5а)$$

Здесь $V$ — объем пропущенного раствора; $x$ — расстояние от начала колонны, отсчитываемое в направлении потока; $c = c(x,V)$ — переменная концентрация сорбирующегося вещества в колонке; $\Phi(c)$ — значение изотермы адсорбции при концентрации $c$; $M$ — вес погонного сантиметра шихты при условии постоянства сечения колонны.

Как известно, уравнение (5) применимо как в случае адсорбции, так и в случае десорбции вещества из потока. При прохождении медленного потока с концентрацией сорбирующегося вещества $c$ через слой тщательно измельченного адсорбента вдоль слоя образуется крутой «фронт». Левее фронта сорбент насыщен до величины $\Phi(c_0)$, определяемой исходной концентрацией $c_0$. Вправо от фронта сорбент совершенно свободен от сорбирующегося вещества. Для адсорбции из потока уравнение (5) приводит, таким образом, к модели Шилова [7] с бесконечно тонким «работающим слоем», который при отсутствии «стеночных» эффектов и «протурберанцев» [8] расположен перпендикулярно направлению потока; строго говоря, уравнение (5) справедливо лишь при мгновенном установлении адсорбционного равновесия в слое и при возможности пренебрежения продольной диффузией по сравнению с переносом вещества движущимся потоком. Значительно интереснее использование уравнения (5) в случае динамической десорбции вещества из слоя несорбирующимся газовым или жидким носителем. Как было показано [9], в этом случае передний фронт сорбирующегося вещества продвигается вдоль слоя, не меняя крутизны, а задний фронт постепенно вытягивается, причем форма и величина заднего фронта определяется видом изотермы адсорбции.

Комбинируя уравнения (4) и (5), можно значительно упростить задачу нахождения $\rho(Q)$. Для этого препишем уравнение (4) в следующем виде:

$$\rho(Q) = \frac{d\Phi(c)}{RT\,d\ln c} = \frac{c}{RT}\frac{d\Phi(c)}{dc} = \frac{c}{RT}\Phi'(c).$$

Подставив в уравнение (4) вместо $\Phi'(c)$ его значение из уравнения (5а), получим:

$$\rho(Q) = \frac{cV}{MxRT}. \qquad (6)$$

При помощи уравнения (6) задача нахождения $\rho(Q)$ сводится лишь к стандартному хроматографическому измерению спадающей ветви десорбционной кривой $c = c(x,V)$, дающей зависимость между концентрацией $c$ вещества в жидком или газообразном носителе после прохождения слоя сорбента длиной $x$ и количеством $V$ чистого носителя, вошедшего при этом в колонну.

На фиг. 1 схематически представлена типичная десорбционная кривая. Эта кривая описывается уравнением (5), если, кроме условий, указанных выше, соблюдаются дополнительно следующие требования:

1) динамическая десорбция проводится несорбирующимся носителем;

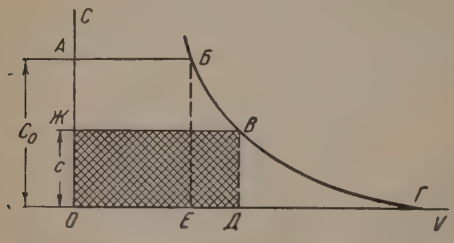
2) изотерма адсорбции направлена выпуклостью к оси ординат и не имеет точек перегиба.

В начальной своей части десорбционная кривая $АБВГ$ характеризуется наличием горизонтального участка $АБ$, расположенного на расстоянии $c = c_0$ от оси ординат, где $c_0$ — исходная концентрация адсорбирующегося вещества, при которой проводилось насыщение слоя. После горизонтального участка отмечается вначале довольно резкое падение концентрации на выходе, после чего, однако, скорость этого падения $\frac{dc}{dV}$ сильно падает,

особенно в области малых концентраций. Из фиг. 1 видно, что функция распределения $\rho(Q)$, определяемая по уравнению (6), пропорциональна величине площади $ОЖВД$, отмеченной на фигуре двойной штриховкой, и обратно пропорциональна произведению $MxRT$:

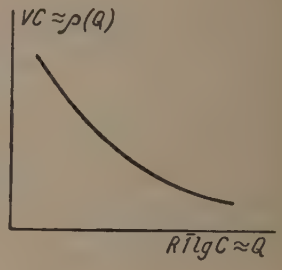
$$\rho(Q) = \frac{\text{площадь } ОЖВД}{MxRT}. \tag{6а}$$

Спадающая ветвь десорбционной кривой дает простой метод построения графика функции $\rho(Q)$. Для этого на оси абсцисс откладываем величину $RT \ln c$, пропорциональную теплоте адсорбции $Q$, а на оси ординат — величину $Vc$, пропорциональную функции распределения $\rho(Q)$ (фиг. 2).




Фиг. 1. Определение функции распределения участков поверхности по теплотам адсорбции

$$\rho(Q) = \frac{\text{площадь } ОЖВД}{MxRT}.$$




Фиг. 2. Построение графика $\rho(Q)$ по десорбционной кривой $c = c(V)$

Таким образом, имея график десорбционной кривой $c = c(V)$, можно построить график $\rho = \rho(Q)$, не прибегая к адсорбционным измерениям.

Если уравнение десорбционной кривой $c = c(V)$ задано в явном виде, то, согласно уравнению (6), не представляет труда найти $\rho(Q)$ и, наоборот, если известна функция $\rho(Q)$, то легко найти десорбционную кривую $c = c(V)$. Разберем, например, часто встречающийся на практике случай степенного распределения:

$$\rho = HQ^n. \tag{7}$$

Подставив в уравнение (6) вместо $\rho(Q)$ его значение из формулы (7) и заменив $Q$ на $RT \ln \frac{b_0}{c}$, после элементарных преобразований получаем:

$$\frac{c}{\left(\ln \frac{b_0}{c}\right)^n} = \frac{HMx(RT)^{1+n}}{V}. \tag{8}$$

Уравнение (8) является общим уравнением десорбционных кривых в случае степенных распределений. В случае экспоненциального распределения

$$\rho = He^{-\alpha Q}, \tag{9}$$

где $\alpha$ — коэффициент неравномерности, причем

$$\alpha = (nRT)^{-1}$$

и

$$H = \frac{ab_0^{1/n}}{n \cdot RT};$$

аналогичным путем получаем следующее уравнение десорбционной кривой:

$$c = \frac{(HMxRT)^{1/1+\alpha RT} \cdot b_0^{\alpha/RT(1+\alpha RT)}}{V^{1/1-\alpha RT}}. \qquad (10)$$

Интересно отметить, что при $\alpha$ и $n$, стремящихся к нулю, как показательное, так и степенное распределение переходят в равномерное:

$$\rho = H, \qquad (11)$$

для которого уравнение десорбционной кривой принимает следующий простой гиперболический вид:

$$c = \frac{HMxRT}{V}. \qquad (12)$$

Следует подчеркнуть, что на малых интервалах показательное распределение часто бывает неотличимо от степенного, поэтому вывод о характере распределения по десорбционной кривой можно строить лишь при достаточно широком диапазоне измеренных концентраций.

## ВЫВОДЫ

1. Разобрано влияние энергетической неоднородности поверхности на характер динамических десорбционных кривых в хроматографическом анализе.
2. Получена связь между формой десорбционных кривых $c = c(V)$ и видом функции распределения участков поверхности по теплотам адсорбции $\rho(Q)$.
3. Дан метод построения $\rho(Q)$ по десорбционным кривым, не прибегая к специальным адсорбционным измерениям.
4. Получены уравнения десорбционных кривых для основных видов распределения.
5. Указаны границы и условия применимости предлагаемого метода.

Институт физической химии
Академии Наук СССР

Поступило
18.VIII.1949

## ЛИТЕРАТУРА

1. С. З. Рогинский, Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях, 1948.
2. М. С. Цвет, Хроматографический адсорбционный анализ (избранные работы), Изд. АН СССР, 1946.
3. С. З. Рогинский, О. М. Тодес, Acta Phys. Chim. URSS **20**, 307, 695 (1945).
4. В. И. Левин, Усп. хим. **17**, 174 (1948).
5. О. М. Тодес, А. К. Бондарева, ЖПХ (1948); В. И. Левич и М. И. Темкин, ЖФХ **20**, 12 (1946).
6. De Vault, J. Am. Chem. Soc. **65**, 532 (1943).
7. М. М. Дубинин, Физико-химические основы сорбционной техники, 1932.
8. Л. В. Радушкевич, ДАН **57**, 471 (1947).
9. С. З. Рогинский, М. И. Яновский, ДАН **65**, 6, 879 (1949).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1952, № 1

С. З. РОГИНСКИЙ и М. И. ЯНОВСКИЙ

# ТЕОРИЯ ХРОМАТОГРАФИИ НА НЕОДНОРОДНЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ

## СООБЩЕНИЕ 3. ДИНАМИКА АДСОРБЦИИ СМЕСЕЙ НА НЕОДНОРОДНЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ

Динамика адсорбции смесей при средних заполнениях изучалась в ряде работ [1, 2, 3]. Теоретические представления в этой области были в последнее время применены к хроматографическому адсорбционному анализу, открытому Цветом [4]. В основе так называемого «фронтального хроматографического анализа» лежит использование принципа «параллельного переноса» Шилова-Дубинина [6] для случая адсорбции смесей, подчиняющихся уравнению Ланмюра, типичному для энергетически однородных поверхностей.

Предположение об энергетической однородности поверхности адсорбента обычно не вызывает больших осложнений при средних заполнениях, поскольку в этой области уравнение Ланмюра является достаточно хорошей интерполяционной формулой. Картина резко изменяется с переходом к малым суммарным заполнениям, так как при этом уже нельзя больше ограничиваться средними заполнениями $\theta$ и средними десорбционными коэффицентами $b$ для всей поверхности адсорбента.

Развитие за последние годы статистической теории адсорбции [7] и распространение выводов этой теории на адсорбцию смесей [8] позволяет детальнее проанализировать динамику адсорбции смесей при малых заполнениях.

В настоящей работе, которая построена на выводах статистической теории [7, 8], сделана попытка выявить типичные особенности динамики адсорбции смесей на неоднородной поверхности.

### Адсорбционное равновесие

Согласно статистической теории, характер адсорбционного равновесия смеси двух веществ на неоднородной поверхности определяется видом функциональной связи между теплотами адсорбции $Q_1$ и $Q_2$ компонентов смеси на участках одного типа:

$$Q_2 = \varphi(Q_1). \qquad (1)$$

Не имея возможности остановиться подробно на зависимости этой функциональной связи от природы адсорбционных сил, отметим лишь вероятность существования трех основных случаев: симбатности, антибатности и отсутствия зависимости между теплотами адсорбции компонентов.

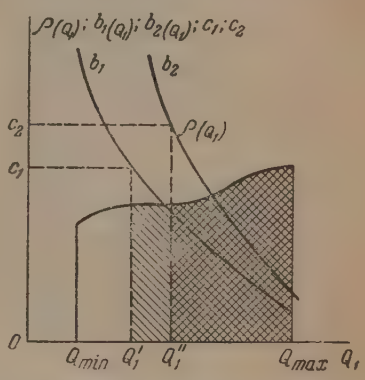
С точки зрения практики хроматографического разделения жидких органических смесей и газов наибольший интерес представляет случай симбатной связи теплот адсорбции. Зависимость такого рода следует, в частности, ожидать для всех случаев адсорбции, обусловленной главным образом дисперсионными силами, например, при адсорбции смеси углеводородов жирного ряда, смеси благородных газов и т. д., когда хро-

матографическое разделение, в силу близости адсорбционных коэффициентов, встречает особенно большие затруднения. Простейшим примером симбатности изменения $Q_1$ и $Q_2$ является прямая пропорциональность между теплотами адсорбции:

$$Q_2 = \beta Q_1. \qquad (2)$$

В настоящей работе мы ограничимся анализом только этого простейшего случая, часто встречающегося на практике.

На фиг. 1 представлен график, которым пользуются в статистической теории [8] для анализа адсорбционного равновесия смеси двух веществ. По оси абсцисс отложена теплота адсорбции одного из компонентов, например $Q_1$; по второй оси отложены следующие величины: $\rho(Q)$ — функция распределения участков поверхности по теплотам адсорбции $Q_1$. Эта величина определяет долю поверхности, характеризующуюся участками с теплотами адсорбции, лежащими в пределах от $Q_1$ до $Q_1 + dQ_1$; $b_1$ — десорбционный коэффициент первого вещества; $b_2$ — десорбционный коэффициент второго вещества.




Фиг. 1. Отправной график для анализа адсорбционных равновесий смеси двух веществ

Зависимость десорбционных коэффициентов от теплоты адсорбции дается следующими уравнениями

$$b_1 = b_{01} e^{-Q/RT}, \qquad (3)$$

и

$$b_2 = b_{02} e^{-Q/RT} \qquad (3a)$$

Десорбционные коэффициенты $b_1$ и $b_2$ численно равны концентрациям $c_1$ и $c_2$, при которых в отсутствие других веществ занята половина поверхности ($\theta = 0{,}5$). Ввиду этого по ординате фиг. 1 можно откладывать также и величины концентраций $c_1$ и $c_2$. Из сказанного вытекает, что пересечение кривых $b_1(Q_1)$ и $b_2(Q_1)$ с прямыми $c_1 = \text{const}$ и $c_2 = \text{const}$ дает возможность определить теплоты адсорбции $Q_1'$ и $Q_2'$ соответствующих групп участков поверхности адсорбента, половина которых заполнена сорбтивом. В силу крутой экспоненциальной зависимости заполнения $\theta$ от теплоты адсорбции $Q$ можно принять, что на графике распределения $\rho(Q)$, левее $Q_1 (b_1 > c_1)$, поверхность практически свободна от первого вещества ($\theta_1 \approx 0$), а правее $Q_1 (b_1 < c_1)$ — полностью занята ($\theta \approx 1$). Аналогичные рассуждения справедливы для вещества 2:

левее $Q_1'' (b_2 > c_2)$ и $\theta_2 \approx 0$,

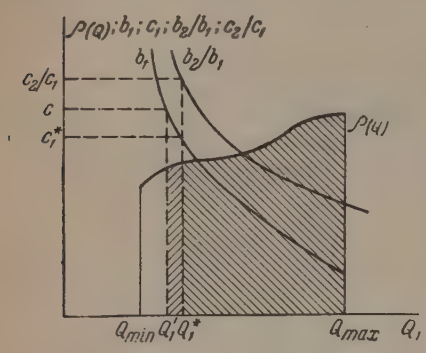
правее $Q_1'' (b_2 < c_2)$ и $\theta_2 \approx 1$.

При адсорбции из смеси, характеризующейся борьбой за поверхность, отношение долей заполнения поверхности компонентами будет определяться отношениями $c_1/b_1$ и $c_2/b_2$:

$$\Delta = \frac{\theta_2}{\theta_1} = \frac{c_2}{c_1}\frac{b_1}{b_2} = \frac{c_2}{c_1}\frac{b_{01}}{b_{02}} e^{\frac{(\beta-1)Q_1}{RT}}. \qquad (4)$$

Из формулы (4) вытекает возможность резкого преобладания одного из газов на определенных участках поверхности и даже на всей поверхности.

Покажем это на графике 2 (фиг. 2), на котором по оси ординат отложены, кроме $b_1$, $b_2$, $c_1$, $c_2$, $\rho\,(Q)$, также отношения десорбционных коэффициентов $b_2/b_1$ и отношения концентрации $c_2/c_1$. Абсцисса $Q_1^*$ точки пересечения прямой $c_2/c_1 = \text{const}$ с кривой $b_2/b_1\,(Q_1)$ является границей, левее которой поверхность практически занята веществом 1, правее — веществом 2.




Фиг. 2. Нахождение распределения двух веществ при симбатности теплот адсорбции

Аналитически $Q_1^*$ находится из уравнения (5):

$$Q_1^* = \frac{RT}{\beta - 1} \ln \frac{c_1}{c_2} \frac{b_{01}}{b_{02}}. \qquad (5)$$

Ордината $c_1^*$ точки пересечения прямой $Q_1^* = \text{const}$ с кривой $b_1(Q_1)$ позволяет вычислить величины адсорбции компонентов смеси из изотерм адсорбции чистых веществ:

$$f_1(c_1 c_2) = \int_{Q_1}^{Q_1^*} \rho\,(Q)\,dQ =$$

$$= \int_{Q_1}^{Q_{max}} \rho\,(Q)\,dQ_1 - \int_{Q^*}^{Q_{max}} \rho\,(Q)\,dQ = f_1(c_1) - f_1(c_1^*). \qquad (6)$$

$$f_2(c_1 c_2) = \int_{Q_1^*}^{Q_{max}} \rho\,(Q)\,dQ = f_1(c_1^*) \qquad (7)$$

Величина $c_1^*$ может быть найдена также аналитически из уравнения

$$c_1^* = b_{01} e^{-Q^*/RT} = b_{01}\,(c_2 / c_1 \cdot b_{01} / b_{02})^{1/\beta - 1} \qquad (8)$$

## Динамика адсорбции

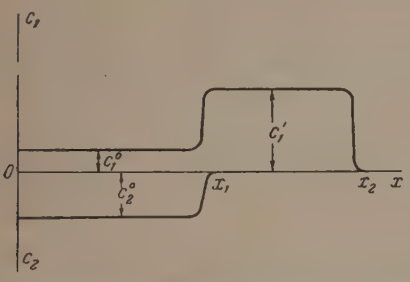
Рассмотрим движение смеси через слой адсорбента, приняв мгновенное установление адсорбционного равновесия в каждой точке его слоя и пренебрегая влиянием диффузии вдоль направления потока по сравнению со скоростью потока. Это приводит к схематической картине, изображенной на фиг. 3 [1, 2, 3].

Вдоль слоя распространяются две сорбционные волны. Первое вещество, сорбирующееся хуже второго, распространяется с большей скоростью. Распространение адсорбционной волны лучше сорбирующегося вещества 2 сопровождается частичной десорбцией хуже сорбирующегося вещества 1, благодаря чему концентрация $c_1'$ этого вещества в первой волне выше входной концентрации $c_1^0$. Соответствующее фиг. 3 распределение адсорбированных веществ схематически показано на фиг. 4. Отдельные участки этого распределения, а также концентрацию $c_1'$ вещества 1 в первой сорбционной волне можно вычислить для случая симбатности теплот адсорбции компонентов следующим образом. Отправными величинами при этом являются изотермы адсорбции (6) и (7) компонентов смеси.

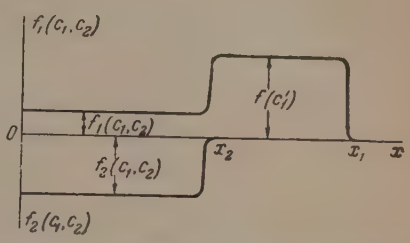
Положим, что сквозь шихту пропущен некоторый объем $V_0$ газообразного носителя с концентрацией в нем сорбирующихся веществ $c_1$ и $c_2^0$

Ширина зоны $x_2$, на которой адсорбированы оба вещества, определится следующим очевидным соотношением, справедливым при пренебрежении количеством вещества, заключенном в пространстве, не занятом адсорбентом:

$$\frac{V_0}{x_2} = \frac{f_2\left(c_1^0,\ c_2^0\right)}{c_2^0}. \tag{9}$$




Фиг. 3. Распределение концентраций по длине слоя при динамике адсорбции смеси двух веществ для $c_2 \ll c_1$




Фиг. 4. Распределение адсорбированных веществ по длине слоя для $c_2 \ll c_1$

Подставляя вместо $f_2(c_1, c_2)$ его значение из формулы (7), получаем

$$x_2 = \frac{V_0 c_2^0}{f_1\left(c_1^*\right)}. \tag{9а}$$

Количество $m_{1x_2}$ вещества 1, сорбированное в слое $x_2$, находим следующим образом:

$$m_{1x_2} = f_1\left(c_1^0,\ c_2^0\right) \tag{9б}$$

Подставляем в формулу (9б) значение $f_1(c_1^0, c_2^0)$ из формулы (6) и значение $x_2$ из формулы ((9а):

$$m_{1x_2} = \frac{V_0 c_2^0}{f_1\left(c_1^*\right)}\left[f_1\left(c_1^0\right) - f_1\left(c_1^*\right)\right]. \tag{9в}$$

Количество $m_{1\,x_1x_2}$ вещества 1, адсорбированное в первой сорбционной волне, определяется как разность между всем количеством этого вещества $m_1$, поступившим в слой с объемом $V_0$ и количеством $m_{1,x_2}$, адсорбированном на участке $x_2$:

$$m_{1x_1x_2} = m_1 - m_{1x_2} = V_0 c_1^0 - \frac{V_0 c_2^0}{f_1\left(c_1^*\right)}\cdot\left[f_1\left(c_1^0\right) - f\left(c_1^*\right)\right]. \tag{9г}$$

Отсюда можно определить ширину зоны $x_{1\,2}$, где сорбировано только вещество 1 без примеси вещества 2:

$$x_{1,2} = \frac{m_{1x_1,\ x_2}}{f_1\left(c_1^1\right)} = \frac{V_0 c_1^0}{f_1\left(c_1^1\right)} - \frac{V_0 \cdot c_2^0}{f_1\left(c_1^1\right)}\left[\frac{f_1\left(c_1^0\right) - f_1\left(c_1^*\right)}{f_1\left(c_1^*\right)}\right], \tag{9д}$$

Здесь $f_1(c_1^1)$ — адсорбция вещества 1 в первой сорбционной волне, соответствующая концентрации $c_1'$. Ширина зоны $x_1$ определится как сумма $x_2$ и $x_{1,2}$:

$$x_1 = x_2 + x_{1,2},$$

или, согласно формулам (9а) и (9д),

$$x_1 = \frac{V_0 c_2^0}{f_1(c_1^*)} + \frac{V_0 c_2^0}{f(c_1^1)} \frac{f(c_1^0) - f_1(c_1^*)}{f_1(c_1^*)}. \qquad (9е)$$

С другой стороны, для скорости распространения первой сорбционной волны можно написать следующую зависимость

$$\frac{V_0}{x_1} = \frac{f_1(c_1)}{c_1^1},$$

откуда

$$x_1 = \frac{V_0 c_1^1}{f_1(c_1^1)}. \qquad (9ж)$$

Приравнивая правые части (9е) и (9ж), получаем следующую зависимость для определения концентрации $c_1^1$ хуже сорбирующегося вещества 1 в первой адсорбционной волне:

$$c_1^1 = c_1^0 + c_2^0 + \frac{f_1(c_1^1) - f_1(c_1^0)}{f_1(c_1^*)} \cdot c_2^0, \qquad (10)$$

или, в несколько иной форме,

$$c_1^1 = c_1^0 + \left[1 + \frac{f_1(c_1^1) - f_1(c_1^0)}{f_1(c_1^*)}\right]. \qquad (10а)$$

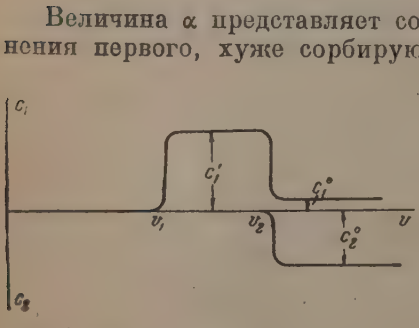
Из формулы (10) видно, что концентрация $c_1^1$, вещества 1 в первой волне больше суммы входных концентраций $c_1^0 + c_2^0$. Обозначая

$$1 + \frac{f_1(c_1^1) - f_1(c_1^0)}{f_1(c_1^*)} = \alpha, \qquad (11)$$

получаем формулу Янковского

$$c_1^1 = c_1^0 + \alpha c_2^0. \qquad (12)$$

Величина $\alpha$ представляет собой так называемый коэффициент вытеснения первого, хуже сорбирующегося вещества, вторым с поверхности адсорбента. Ниже будет показано влияние внешних параметров (суммарная концентрация $c = c_1^0 + c_2^0$, отношение входных концентраций $c_2^0/c_1^0$ и температура $T$) на величину коэффициента вытеснения.




Фиг. 5. Выходная кривая при динамике адсорбции смеси двух веществ для $c_2 \ll c_1$

Для разобранного случая на фиг. 5 изображена «выходная кривая», дающая зависимость между объемом $V$ пропущенного носителя и выходными концентрациями $c_1^0$ и $c_0^2$. Величина $V_1$ на этой кривой, соответствующая объему, при котором слой длиной $x$ «сработал» по первому, хуже сорбирующемуся веществу, определяется из уравнений (9е) и (9ж), при замене $V$ на $V_1$ и $x_1$ на $x$:

$$V_1 = \frac{x}{\frac{c_2^0}{f_1(c_1^*)} + \frac{c_1^0}{f_1(c_1^1)} + \frac{c_1}{f_1(c_1^1)} \cdot \frac{f_1(c_1^0) - f_1(c_0^*)}{f_1(c_1^*)}} \qquad (13)$$

или

$$V_1 = x \Big/ \frac{c_1}{f_1(c_1^1)}. \qquad (13а)$$

Величина $V_2$ на выходной кривой (фиг. 5), соответствующая моменту «проскока» второго лучше сорбирующегося вещества за слоем $x$, может быть рассчитана из формулы (9а) при замене $x_2$ на $x$:

$$V_2 = \frac{x}{\frac{c_2^0}{f_0(c_1^*)}}. \qquad (14)$$

Рассмотрим теперь подробнее влияние внешних параметров на динамику адсорбции.

### Влияние суммы входных концентраций $c_1 = c_1^\circ + c_2^\circ$

Обратимся снова к отправному графику (фиг. 1); из него следует, что характер изотермы адсорбции резко зависит от взаимного расположения границ $Q_1^1$ и $Q_1^*$. Пока состав исходной смеси не изменяется, граница $Q_1^*$ также остается неизменной. По мере уменьшения суммарной концентрации, при $c_2^0/c_1^0 = \text{const}$, область, занятая первым газом, будет постепенно уменьшаться. При разбавлении смеси в $c_1^0/c_1^*$ раз, где $c_1^*$ определяется соотношением (8), первое вещество практически перестанет сорбироваться и на поверхности адсорбента будет только вещество 2, следовательно:

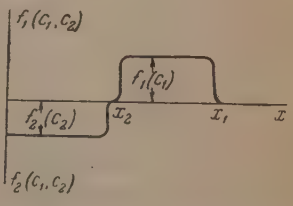
$$f_1(c_1^0,\ c_2^0) = 0 \qquad (15)$$

и

$$f_2(c_1^0,\ c_2^0) = f_2(c_2^0). \qquad (15а)$$

Изотермы (15) и (15а) приводят к своеобразной картине динамики адсорбции, изображенной на фиг. 6.

Вдоль слоя сорбента распространяются две сорбционные волны. Первое, хуже сорбирующееся вещество совершенно отсутствует во второй сорбционной волне. Распространение этой адсорбционной волны сопровождается полной десорбцией хуже сорбирующегося вещества 1, благодаря чему концентрация $c_1^1$ этого вещества в первой сорбционной волне может быть значительно выше исходной концентрации $c_1^0$. Распределение сорбировавшихся веществ по длине слоя к моменту, когда сквозь шихту пропущен объем $V_0$, определяется следующим образом: ширина зоны $x_2$, где адсорбировалось только вещество 2, определится из соотношения:




Фиг. 6. Распределение адсорбированных веществ по длине слоя для $c_2 > c_1$

$$\frac{V_0}{x_2} = \frac{f_2(c_2^0,\ c_1^0)}{c_2^0}. \qquad (16)$$

Подставим вместо $f_2\,(c_1^0,\ c_2^0)$ его значение (15а), тогда

$$x_2 = \frac{V_0 c_2^0}{f_2\left(c_2^0\right)}. \tag{16а}$$

Область $x_{1,2}$, где сорбировано только вещество 1, находим из следующего выражения:

$$x_{1,2} = \frac{V_0 c_1^0}{f_1\left(c_1^1\right)}. \tag{16б}$$

Общая длина слоя $x$, отработавшего по веществу 1:

$$x_1 = x_2 + x_{1,2} = \frac{V_0 \cdot c_2^0}{f\left(c_2^0\right)} + \frac{V c_1^0}{f_1\left(c_1^1\right)}. \tag{16в}$$

С другой стороны, скорость первой сорбционной волны определяется, очевидно, уравнением:

$$V_0 / x_1 = f_1\left(c_1^1\right) / c_1^1, \tag{16г}$$

откуда

$$x_1 = \frac{V_0 \cdot c_1^1}{f_1\left(c_1^1\right)}. \tag{16д}$$

Приравнивая правые части формул (16а) и (16д), получаем

$$c_1^1 = c_1^0 + \frac{f_1\left(c_1^1\right)}{f_2\left(c_1^0\right)} \tag{16е}$$

Коэффициент вытеснения в этом случае определяется, как отношение количества вещества 1, сорбированного единицей длины в первой сорбционной волне, к соответствующей величине для вещества 2 во второй волне:

$$\alpha = \frac{f_1\left(c_1^1\right)}{f_2\left(c_2^0\right)}. \tag{17}$$

Выходная кривая при этом имеет вид, изображенный на фиг. 7. Величина $V_1$ на выходной кривой определяется из уравнений (16е) и (16д) при замене $V_0$ на $V_1$:

$$V_1 = \frac{x}{c_2^0 / f_2\left(c_2^0\right) + c_1^0 / f_1\left(c_1^1\right)} \tag{18}$$

или

$$V_1 = \frac{x}{c_1^1 / f_1\left(c_1^1\right)}. \tag{18а}$$

Величина $V_2$, соответствующая появлению вещества 2 за слоем адсорбента $x$, определится из формулы (16а), если $x_2$ заменить на $x$:

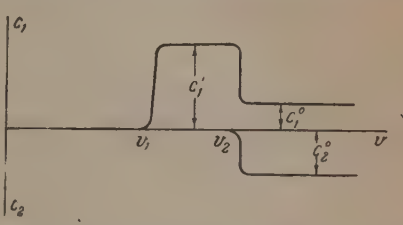
$$V_2 = \frac{x}{c_2^0 / f_2\left(c_2^0\right)}. \tag{18б}$$

Комбинируя формулы (18б) и (18а) с (16е), получаем:

$$c_1^0 = c_1^1\left(1 + \frac{V_1}{V_2}\right). \tag{19}$$

Уравнение (19) позволяет по концентрации $c_1'$, найденной из экспериментально снятой выходной кривой, определить исходную концентрацию $c_1^0$. Эта же кривая дает возможность определить $V_1$ и $V_2$.

Изложенные представления о влиянии суммы входных концентраций $c = c_1^0 + c_2^0$ при их постоянном соотношении $c_2^0/c_1^0 = \text{const}$, имеют существенное значение для хроматографической практики. Действительно, совершенно очевидно преимущество работы по схеме, изображенной на фиг. 6, по сравнению со схемой, изображенной на фиг. 4, так как в первом случае уже в процессе «составления» хроматограммы достигается полное разделение смеси на компоненты и отпадает необходимость в обычно применяемом в хроматографии сложном процессе динамической десорбции («проявление» хроматограммы). Практический вывод, вытекающий из сказанного, следующий: прежде чем приступить к динамической адсорбции смеси двух веществ с исходными концентрациями $c_1^0$ и $c_2^0$, смесь необходимо разбавить инертным носителем в $c_0^1/c_1^* = \gamma$ раз, где $c_1^*$ определяется уравнением (8).




Фиг. 7. Выходная кривая при динамике адсорбции смеси двух веществ для $c_2 > c_1$

Следует подчеркнуть, что благодаря крутой экспоненциальной зависимости заполнения $\theta$ от теплоты адсорбции $Q$ переход от схемы 4 к схеме 6, и наоборот, весьма резок и величина $c_1^*$ является своего рода «критической» величиной, целиком определяющей характер процесса динамической адсорбции:

при $c_{12}^0 > c_1^*$ — динамика адсорбции осуществляется по схеме, изображенной на фиг. 4;

при $c_1^0 < c_1^*$ — динамика адсорбции осуществляется по схеме, изображенной на фиг. 6.

### Влияние отношения входных концентраций $c_2^0/c_1^0$

Относительный состав смеси $c_2^0/c_1^0$ определяет положение внутренней границы $Q_1^*$ (фиг. 1). При постоянстве входной концентрации $c_1^0$ увеличение содержания $c_2^0$ второго вещества приводит к постепенному его преобладанию в адсорбированной фазе. При некотором значении $(c_2/c_1) = \delta_{\text{крит.}}$, определяемом из соотношения

$$\delta_{\text{крит.}} = (c_2/c_1)_{\text{крит.}} = \frac{b_{02}}{b_{01}} e^{\frac{Q_1^*(\beta-1)}{RT}}, \qquad (4а)$$

характер динамического процесса адсорбции резко меняется:

при $Q_1^* < Q_1'$ — динамика адсорбции идет по схеме фиг. 6;
при $Q_1^* > Q_1'$ — динамика адсорбции идет по схеме фиг. 4.

### Влияние температуры $T$

Согласно статистической теории [7, 8], понижение температуры сдвигает соответствующие кривые $b_1$ $(Q_1)$ и $b_2(Q_2)$, вниз и влево, в сторону меньших $Q_1$. При этом границы $Q_1'$ (фиг. 1), отделяющие пустую часть распределения от занятой, становятся более крутыми. При постоянной концен-

трации $c_1^0$ вещества 1 граница $Q_1$ перемещается пропорционально изменению температуры:

$$Q_1^1 = RT \log \frac{b_{01}}{c_1^0} = \text{const}\, T. \tag{20}$$

Закон смещения внутренней границы $Q_1^*$ между двумя занятыми областями легко получить соответствующим преобразованием (4а):

$$Q_1^* = \frac{RT}{\beta - 1}\left[\log \frac{b_{02}}{b_{01}} - \log\left(\frac{c_2}{c_1}\right)_{\text{крит.}}\right] \tag{21}$$

Из формулы (21) следует, что логарифм критического отношения концентраций, при котором происходит резкий переход от преобладания на поверхности адсорбента первого вещества к преобладанию второго, обратно пропорционален абсолютной температуре.

Другими словами, понижение температуры при постоянном составе $c_2/c_1$ приводит к резкому переходу от схемы динамики фиг. 4 к схеме, изображенной на фиг. 6, даже если первоначальное соотношение концентраций было неблагоприятным для разделения.

Таким образом, характер динамического процесса оказывается весьма чувствительным к температуре:

при $T < T_{\text{крит.}}$ процесс идет по схеме 6,

при $T > T_{\text{крит.}}$ процесс идет по схеме 4.

Резкий переход от одного режима динамической адсорбции к другому является характерным лишь для энергетически неоднородной поверхности. Легко показать, что в случае адсорбции смесей, следующих уравнению Лангмюра, типичному для энергетически однородной поверхности, изменение суммарных и относительных концентраций и температуры приводит лишь к постепенному, плавному изменению в отношениях долей заполнения поверхности компонентами. Как известно, для адсорбции смесей по уравнению Лангмюра доля заполнения вещества 1 и 2 выражается уравнениями:

$$\theta_1 = \frac{c_1/b_1}{1 + c_1/b_1 + c_2/b_2} \tag{22а}$$

и

$$\theta_2 = \frac{c_2/b_2}{1 + c_1/b_1 + c_2/b_2}. \tag{22б}$$

Для малых заполнений $c_1/b_1 + c_2/b_2 \ll 1$, тогда формулы (22а) и (22б) водятся к

$$\theta_1 = c_1/b_1 \tag{22в}$$

и

$$\theta_2 = c_2/b_2, \tag{22г}$$

т. е. в области малых заполнений адсорбция компонентов не чувствительна к суммарной концентрации $c = c_1 + c_2$ и к относительной концентрации $c_2/c_1$. Из формулы (22) следует, что отношение долей заполнения двух компонентов на однородной поверхности равно

$$\Delta = \frac{\theta_1}{\theta_2} = \frac{c_1}{c_2}\frac{b_2}{b_1} = \frac{c_1}{c_2}\frac{b_{02}}{b_{01}} e^{\frac{Q_1 - Q_2}{RT}}. \tag{23}$$

В силу постоянства разности теплот $\Delta Q = Q_1 - Q_2 = \text{const}$, $\frac{\theta_1}{\theta_2}$ плавно изменяется с изменением $c_1/c_2$, не вызывая резкого преобладания одного из компонентов при определенных критических значениях $c_1/c_2$. Из формулы (23) следует, что изменение температуры $T$ также приводит к плав-

ному изменению $\frac{\theta_1}{\theta_2}$ и, следовательно, явление «критической температуры» ($T_{крит.}$), характерное для неоднородной поверхности, здесь отсутствует.

Для однородной поверхности, таким образом, следует ожидать в области малых входных концентраций картины динамики адсорбции, представленной схематически на фиг. 4, когда фракционирование осуществляется лишь частично. В большом количестве экспериментальных работ по низкотемпературной фракционной десорбции смесей Ar, Kr и Xe [9] и углеводородных смесей [10] была установлена исключительная чувствительность процесса разделения к величине суммарных и относительных концентраций компонентов и к температуре откачки. Было установлено, что при определенных суммарных и относительных концентрациях разделение становится возможным, а при других нет. Понижение температуры резко сказывается на эффективности: выше некоторой температуры разделение невозможно. Эти факты, а также отмеченная в работе чувствительность процесса разделения к последовательности впуска компонентов в адсорбционный сосуд могут быть легко объяснены в рамках теории адсорбции на неоднородных поверхностях.

С проблемой динамики адсорбции смесей на неоднородных поверхностях тесно связан процесс динамики десорбции смесей, играющей большую роль в хроматографическом анализе. Этот вопрос представляет самостоятельный интерес и будет рассмотрен в отдельной работе.

## ВЫВОДЫ

На основе статистической теории получены следующие результаты:

1. Исследовано влияние неоднородности адсорбента на динамику адсорбции смеси двух веществ.

2. Показана возможность резкого перехода от одного режима динамической адсорбции к другому при определенных, критических значениях $c$, $c_1/c_2$ и $T$.

3. Установлены условия, необходимые для полного разделения бинарной смеси на неоднородной поверхности.

Изложенные представления интересны в первую очередь для динамики адсорбции смесей в области малых заполнений, в которой особенно сильно проявляется неоднородность.

Институт физической химии
Академии Наук СССР

Поступило
24.III.1950

## ЛИТЕРАТУРА

1. М. М. Дубинин и С. Явич, ЖПХ 9, 1191 (1936).
2. М. М. Дубинин и Хренова, ЖПХ 9, 1204 (1936).
3. О. М. Тодес, ЖПХ 18, 11—12, 591 (1945).
4. М. С. Цвет, Хроматографический адсорбционный анализ, 1946.
5. S. Claesson, Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi, 23 A, 1946.
6. М. М. Дубинин, Физико-химические основы сорбционной техники, 1935.
7. С. З. Рогинский, Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях, 1948.
8. С. З. Рогинский и О. М. Тодес, Проблемы кинетики и катализа, вып. 7, 1949, стр. 336.
9. K. Peters u. Lohmar, Brennstoffchemie 18, 41 (1937).
10. Harteek, Ang. Chem. 53, 210 (1940).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1952, № 1

О. В. НОГИНА, Р. Х. ФРЕЙДЛИНА, А. Н. НЕСМЕЯНОВ

# НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА ХЛОРИСТЫХ ТРИАЛКОКСИТИТАНОВ

До последнего времени из соединений типа $(AlkO)_3TiCl$ был известен лишь хлористый триэтоксититан, полученный действием хлористого ацетила на этилортотитанат [1]. Нами было показано, что хлористый триэтоксититан гладко получается при взаимодействии эквимолекулярных количеств хлоргидрата пиридина и этилортотитаната в среде бензола при температуре 60—70° [2]. Это наблюдение позволило нам разработать способ прямого синтеза хлористого триэтоксититана реакцией $TiCl_4$ с этиловым спиртом в присутствии пиридина в среде бензола. При этом имеет место образование этилоротитаната и хлоргидрата пиридина, которые при последующем нагревании реакционной смеси образуют хлористый триэтоксититан по схеме:

$$4C_2H_5OH + TiCl_4 + 4C_5H_5N \rightarrow (C_2H_5O)_4\,Ti + 4C_5H_5N \cdot HCl;$$
$$(C_2H_5O)_4\,Ti + C_5H_5N \cdot HCl \rightarrow (C_2H_5O)_3\,TiCl + C_2H_5OH + C_5H_5N.$$

Этим путем хлористый триэтоксититан стал веществом легко доступным [2]. Однако этот метод не является общим; попытки получения хлористых триаллилоксититана, три-н. бутоксититана и других этим способом успехом не увенчались [2]. Удалось получить только хлористый три-н. пропоксититан реакцией хлоргидрата пиридина с н. пропилортотитанатом [3].

Нам казалось возможным получение хлористых триалкоксититанов путем переэтерификации доступного хлористого триэтоксититана под действием спиртов по схеме:

$$(C_2H_5O)_3\,TiCl + 3ROH) \rightleftarrows (RO)_3\,TiCl + 3C_2H_5OH.$$

Замещение последнего хлора в $(C_2H_5O)_3TiCl$ на алкоксильную группу под действием спирта, казалось, должно идти весьма трудно, так как известно, что в дихлордиалкоксититанах дальнейший обмен хлора на алкоксильные группы под действием спирта при длительном нагревании не имеет места [1]. Применение реакции переэтерификации к хлористому триэтоксититану встретило трудность, заключающуюся в том, что в этих условиях идет и реакция обмена хлора на алкоксильную группу. Так как хлористые триалкоксититаны и алкилортотитанаты, содержащие одни и те же алкоксильные группы, кипят при близких температурах, то их не удается разделить перегонкой. Однако, как было установлено специальными опытами, даже в случае высших спиртов, требующих более высокой температуры для их отгонки, реакция обмена хлора в $(AlkO)_3TiCl$ на алкоксильную группу течет крайне медленно.

Так, например, если 10 г хлористого три-н.гексилоксититана залить 50 мл н.гексилового спирта и затем последний медленно отгонять, то в отгоне обнаруживается наличие хлористого водорода, но даже десятикратное повторение этой процедуры с отгонкой 500 мл н.гексилового спирта не доводит реакции до конца. Если же взять в вышеописанном опыте хлористый триэтоксититан и этиловый спирт, то в первых 50 мл

отгона наличие хлористого водорода вообще не обнаруживается, при дальнейшей отгонке спирта в отгоне появляются лишь следы хлора. В отличие от этой крайне медленной реакции процесс переэтерификации идет очень быстро. Поэтому при соблюдении определенных условий оказалось возможным получение разнообразных триалкоксититанхлоридов, практически свободных от примеси соответствующих алкилортотитанатов. Этим условием является проведение процесса переэтерификации при возможно более низкой температуре, а в случае высших спиртов и без повторного добавления новой порции спирта и, следовательно, без последующей его отгонки. По нашим наблюдениям достаточен двухкратный избыток спирта, взятый в начале опыта.

За процессом переэтерификации необходимо следить, исследуя пробы отгона на содержание хлора или заранее помещая в приемники раствор $AgNO_3$ в абсолютном спирте. При появлении в отгоне хлористого водорода необходимо дальнейшую отгонку спиртов вести в вакууме при более низкой температуре. Эти предосторожности в особенности необходимы при проведении реакции переэтерификации с применением высококипящих спиртов. Таким путем нам удалось получить ранее неизвестные хлористые три-н.бутилоксититан, три-изобутилоксититан, три-изоамилоксититан, три-н.гексилоксититан, три-β-хлорэтоксититан, три-β-этоксиэтоксититан.

Все полученные хлориды, за исключением хлористого три-β-хлорэтоксититана, представляют собой бесцветные, прозрачные, вязкие, гигроскопичные, перегоняющиеся в вакууме жидкости. Вязкость хлоридов падает с увеличением их молекулярного веса. Хлористый три-β-хлорэтоксититан как сырой, так и дважды перегнанный представляет собой чрезвычайно вязкую (при комнатной температуре) черную массу.

Таким образом, предлагаемый метод является достаточно общим, он прост в выполнении, реакция переэтерификации занимает немного времени и течет с почти количественным выходом.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все нижеописанные опыты проводились с совершенно сухими исходными веществами в условиях, исключающих доступ влаги воздуха.

### Получение хлористого триизоамилоксититана (изо-$C_5H_{11}O)_3TiCl$

Смесь 10 г (0,046 мол.) хлористого триэтоксититана и 25 г (0,28 мол.) изоамилового спирта помещалась в колбу Клайзена, соединенную с холодильником и приемниками. Прибор был защищен от влаги воздуха системой осушителей. Реакционная смесь нагревалась на масляной бане. При температуре бани 140—150° медленно отгонялась смесь этилового и изоамилового спиртов, кипевшая от 78 до 122° (6,2 г). Когда температура паров достигла 122°, реакционная смесь была охлаждена и в нее добавлено еще 10 г изоамилового спирта. После этого отгонка смеси спиртов продолжалась до достижения температуры кипения изоамилового спирта, что указывало на конец реакции. Избыток изоамилового спирта был отогнан в вакууме. Продукт, оставшийся в колбе после отгонки спирта, перегонялся при 174—175° и 2 мм. Выход 13,4 г, что соответствует 85% от теории.

При стоянии из этого продукта выделилось небольшое количество кристаллов. Предполагая, что кристаллы представляют собой двойное соединение хлористого триизоамилоксититана с изоамиловым спиртом, мы для разложения двойного соединения нагревали продукт в вакууме в течение 2 час. при 190—210° и 40 мм. За это время отогналось лишь несколько капель жидкости. После этого продукт был дважды перегнан в вакууме из колбы Фаворского. Полученный хлористый триизоамилокси-

титан представляет собой бесцветную, вязкую, гигроскопичную жидкость, кипящую при 173,5—175° и 2 мм: $n_D^{20}$ 1,5092; $d_4^{20}$ 1,0600.

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Найдено %: | C 52,21; 52,15; | H 9,78; 9,79; | Ti 13,98; 14,05 |
| $(C_5H_{11}O)_3TiCl$. | Вычислено %: | C 52,25; | H 9,64; | Ti 13,89 |

### Получение хлористого три-β-хлорэтоксититана

Реакция между 10 г хлористого триэтоксититана и 25 г этиленхлоргидрина проводилась, как в предыдущем опыте. При температуре бани 150° отгонялась смесь спиртов, кипевшая от 78 до 90° (6,1 г). Реакционная смесь была охлаждена и после добавления 10 г этиленхлоргидрина отгонка продолжалась, при этом отгонялся почти чистый этиленхлоргидрин. Избыток этиленхлоргидрина отгонялся в вакууме. Остаток перегонялся при 175—180° и 1,5 мм. Выход 10 г, что соответствует 67% от теории. Часть продукта при перегонке заполимеризовалась и осталась в перегонной колбе в виде черного порошка, чем объясняется сравнительно малый выход продукта. При второй перегонке вещество кипело при 194—196° и 2 мм. Дважды перегнанный продукт, как и сырой, представляет собой черную, чрезвычайно вязкую, гигроскопичную массу.

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Найдено %: | C 22,40; 22,28; | H 3,89; 3,84; | Ti 14,29; 14,27 |
| $(ClCH_2CH_2O)_3TiCl$. | Вычислено %: | C 22,39; | H 3,76; | Ti 14,88; |

### Получение хлористого три-н. бутоксититана

Реакция между 8 г хлористого триэтоксититана и 20 г н. бутилового спирта проводилась, как в предыдущих опытах. При температуре бани 140° отгонялась смесь спиртов, кипевшая от 100 до 113°. После охлаждения реакционной смеси добавлено 12 г н.бутилового спирта, после чего отгонка продолжалась. При этом отгонялся почти чистый н.бутиловый спирт, избыток которого затем удалялся в вакууме. Остаток перегонялся при 145—148° и 2 мм. Выход 10 г, что соответствует 90% от теории. При второй перегонке продукт кипел при 154—155° и 2 мм. Полученный хлорид представляет собой бесцветную, вязкую, гигроскопичную жидкость; $n_D^{20}$ 1,5169; $d_4^{20}$ 1,0985.

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Найдено %: | C 48,06; 47,98; | H 9,03; 9,11; | Ti 16,10; 15,84 |
| $(C_4H_9O)_3TiCl$. | Вычислено %: | C 47,61; | H 8,99; | Ti 15,82 |

### Получение хлористого триизобутоксититана

8,8 г хлористого триэтоксититана и 25 г изобутилового спирта нагревались на масляной бане в колбе Клайзена, соединенной с холодильником. В приемники помещалось небольшое количество раствора $AgNO_3$ в абсолютном спирте. При температуре бани 120° начала отгоняться смесь спиртов. Первые 10 мл отгона содержали лишь следы хлора, после этого было отогнано еще 10 мл смеси, которая показывала явную реакцию на хлор; после чего смесь спиртов и избыток изобутилового спирта были отогнаны в вакууме при 48 мм. Остаток перегонялся при 125—125,5° и 2 мм. Выход 9,7 г, что соответствует 90% от теории. При повторной перегонке продукт весь перегнался при 5 мм и 147—148°. Полученный хлористый триизобутоксититан представляет собой прозрачную, бесцветную, чрезвычайно гигроскопичную жидкость; $n_D^{20}$ 1,5158; $d_4^{20}$ 1,1043.

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Найдено %: | C 47,81; 47,68; | H 9,08; 9,13; | Ti 15,55; 15,69 |
| $(C_4H_9O)_3TiCl$. | Вычислено %: | C 47,61; | H 8,99; | Ti 15,82 |

### Получение хлористого три-н. гексилоксититана

Реакция между 10,3 г хлористого триэтоксититана и 25 г н.гексилового спирта проводилась, как в предыдущем опыте. При температуре бани 150° отгонялся почти чистый этиловый спирт. После того как отогналось 5,1 г спирта (теоретически 6,4 г), отгонка продолжалась в вакууме при 42 мм для окончания реакции и для удаления избытка н.гексилового спирта. Оба отгона давали положительную реакцию на хлор. Если отгонку спиртов вести в более жестких условиях и несколько раз прибавлять свежие порции спирта, как это обычно делается при реакциях переэтерификации, то имеет место образование существенных количеств н.гексилортотитаната, от которого трудно освободиться ввиду близости температур кипения обоих продуктов реакции. Остаток после удаления избытка н. гексилового спирта перегнался при 193—196° и 2 мм. Выход 17,7 г, что соответствует 97% от теории. При второй перегонке продукт кипел при 182—182,5° и 1 мм. Этот хлорид представляет собой слегка желтоватую, сравнительно подвижную, гигроскопичную жидкость; $n_D^{20}$ 1,5050; $d_4^{20}$ 1,0039

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $(C_6H_{13}O)_3TiCl$. | Найдено %: | C 56,30; 56,31; | H 10,28; 10,31; | Ti 12,12; |
| | Вычислено %: | C 55,88; | H 10,16; | Ti 12,38 |

### Получение хлористого три-β-этоксиэтоксититана

Опыт велся, как указано при синтезе хлористого триизобутоксититана. От смеси 10,7 г хлористого триэтоксититана и 25 г этилцеллозольва было отогнано 15 мл смеси спиртов. Отгон давал реакцию на хлор. Дальнейшая отгонка смеси спиртов и избытка этилцеллозольва проводилась в вакууме при 45 мм. Дважды перегнанный продукт кипел при 182—183° и 1 мм; $n_D^{20}$ 1,5178; $d_4^{20}$ 1,2035. Выход близок к количественному.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $(C_2H_5OC_2H_4O)_3TiCl$. | Найдено %: | C 40,86; 40,91; | H 8,11; 8,05; | Ti 13,87; 13,71 |
| | Вычислено %: | C 41,09; | H 7,76; | Ti 13,66 |

## ВЫВОДЫ

1. Предложен новый метод синтеза хлористых триалкоксититанов посредством реакции переэтерификации легко доступного хлористого триэтоксититана по схеме:

$$(C_2H_5O)_3TiCl + 3ROH \rightleftarrows (RO)_3TiCl + 3C_2H_5OH.$$

2. Синтезированы ранее неизвестные хлористые триалкоксититаны:

| | | |
|---|---|---|
| $(н.\text{-}C_4H_9O)_3TiCl$, | т. кип. | 154—155°/2 мм |
| $(i\text{-}C_4H_9O)_3TiCl$, | т. кип. | 147—148°/5 мм |
| $(i\text{-}C_5H_{11}O)_3TiCl$, | т. кип. | 173—175°/2 мм |
| $(н.\text{-}C_6H_{13}O)_3TiCl$, | т. кип. | 182—182,5°/1 мм |
| $(ClCH_2CH_2O)_3TiCl$, | т. кип. | 194—196°/2 мм |
| $(C_2H_5OCH_2CH_2O)_3TiCl$, | т. кип. | 182—183°/1 мм |

Институт органической химии
Академии Наук СССР

Поступило
18.IX.1951

## ЛИТЕРАТУРА

1. J. S. Jennings, Wardlaw, Way, J. Chem. Soc. 637 (1936).
2. О. В. Ногина, Р. Х. Фрейдлина, А. Н. Несмеянов, Изв. АН СССР, ОХН 3, 327 (1950).
3. А. Н. Несмеянова, Р. Х. Фрейдлина, О. В. Ногина, Изв. АН СССР, ОХН, 5, 518 (1951).

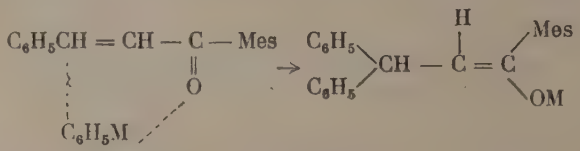
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1952, № 1

А. Н. НЕСМЕЯНОВ, В. А. САЗОНОВА, Е. И. ВАСИЛЬЕВА

# СТЕРЕОИЗОМЕРНЫЕ ЭНОЛЯТЫ НАТРИЯ

Фенилнатрий в среде бензола присоединяется к бензальацетомезитилену в 1,4-положение точно так, как бромистый фенилмагний [1] и фениллитий [2], образуя натриевый энолят, соответствующий энольной форме β,β-дифенилпропиомезитилена. При бензоилировании хлористым бензоилом получается энолбензоат с т. пл. 162°. Сопоставление выходов в реакциях 1,4-присоединения и бензоилирования приводит к выводу, что весь энолят натрия представлен в виде одной только конфигурации, и тот же вывод следует и из довольно высокой чистоты полученного сырого энолбензоата и невозможности выделить из продукта бензоилирования изомерный О-бензоат. Чрезвычайно вероятно, что, как и в случае 1,4-присоединения фениллития и бромистого фенилмагния, конфигурация полученного так энолята натрия (будем именовать его энолят (I)) соответствует нижеприведенной схеме:



Можно себе представить присоединение молекулы $C_6H_5M$ (M—металл) так, что полученный бензгидрильный радикал и OM-группа находятся в цис-положении друг к другу. Метоксиметилирование этого энолята дает одно из двух возможных метоксиметильных О-производных, и именно то жидкое, которое получается и из продукта 1,4-присоединения фениллития, и наряду с ним С-метоксиметильное производное с т. пл. 154—155°. Таким образом, двойственное реагирование натриевого энолята по О и по С налицо.

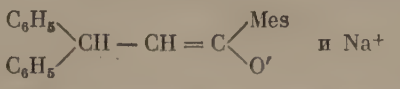
Стереоизомерный натриевый энолят (энолят (II)) удается получить энолизацией дифенилпропиомезитилена трифенилметилнатрием. Наряду с энолятом (II) при этом образуется небольшое количество энолята (I). Таким образом, энолизация дифенилпропиомезитилена трифенилметилнатрием происходит с образованием как энолята (I), так и энолята (II), причем скорость образования последнего, очевидно, значительно выше скорости образования энолята (I). Бензоилирование хлористым бензоилом дает в основном энолбензоат с т. пл. 144°. Метоксиметилирование приводит к О-производному с т. пл. 92—93°, стереоизомерному предыдущему и наряду с ним к тому же С-метоксиметильному производному с т. пл. 154°. И здесь налицо двойственное — по О- и по С-реагирование энолята натрия.

Энолят (II), хотя и не слишком мало растворим в бензоле ( ~ 5%) и в эфире ( ~ 8%) уже при комнатной температуре, но его растворимость много ниже, чем энолята (I), поэтому его сравнительно легко выделить в твердом состоянии. Он кристаллизуется без растворителя (бензол). Его можно получить в индивидуальном виде путем нагревания энолята (I) на кипящей водяной бане в течение 1—2 час. по отгонке всего способного

отогнаться бензола с последующей добавкой петролейного эфира, вызывающей через сутки выкристаллизовывание энолята (II). Индивидуальный энолят (II) при бензоилировании дает только бензоат с т. пл. 144°.

Таким образом, существуют два стереоизомерные Na-производные дифенилпропиомезитилена, каждое из которых дает только один из двух стереоизомерных бензоатов энола дифенилпропиомезитилена. Отсюда следует, что эноляты (I) и (II) действительно эноляты. В своем отношении к реакциям бензоилирования и метоксиметилирования они ведут себя подобно ранее описанным Li- и MgBr-энолятам дифенилпропиомезитилена. Однако имеются и отличия; они касаются значительно более легкой взаимной превращаемости обоих энолятов натрия. Как сказано, при нагревании на кипящей водяной бане идет превращение энолята (I) в энолят (II). В тех же условиях энолят (II) частично превращается в энолят (I); реакция, видимо, стремится к равновесию с преобладанием энолята (II). Поэтому все вышеописанные реакции бензоилирования и метоксиметилирования велись при комнатной температуре, при которой заметной скорости стереоизомерного превращения не констатировано; во всяком случае скорость получения изучаемого в той или другой серии опытов энолята натрия и скорость его бензоилирования гораздо выше скорости цис-транс-превращения.

Можно думать, что при нагревании происходит диссоциация Na-энолята на ионы

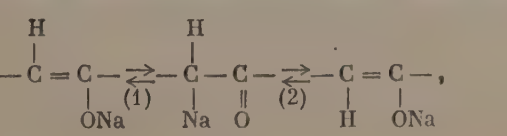


и что стереоизомерное превращение энолята совершается через стадию образования аниона.

Интересно отметить, что в присутствии металлического натрия процесс превращения энолята (I) в энолят (II) замедляется. Является ли причиной этого обратное превращение энолята (II) в энолят (I) под действием щелочного металла (характерное, вообще, для цис-транс-изомерных соединений), о котором сказано нами ранее, пока остается невыясненным, поскольку энолят (II) при нагревании способен частично превращаться в энолят (I). Таким образом, натриевые эноляты оказываются значительно более лабильными, чем литиевые, и в особенности, чем магниевые, в чем нет, конечно, ничего неожиданного, и что делает значительно более трудным получение надежных результатов.

Тем не менее, факт получения при комнатной температуре в реакции бензоилирования (и метоксиметилирования) из определенного стереоизомерного энолята определенного энолбензоата (соотв. О-метоксиметильного производного) показывает, с несомненностью, что эти реакции проходят с непонизированным энолятом натрия, ибо в противном случае получены были бы либо одинаковые смеси стереоизомеров, либо в обоих случаях один более устойчивый стереоизомер. Так ведут себя эноляты аммониев, что показано в предыдущих и в данной работах.

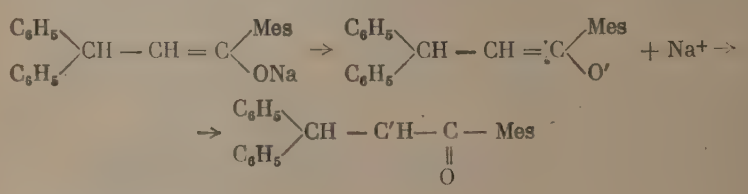
Таким образом, и в случае натриевых энолятов гипотезу объяснения двойственной реакционной способности реакцией мезомерного аниона приходится счесть несостоятельной. Несостоятельно, конечно, и предположение о таутомерном превращении (обратимой изомеризации)



как о причине двойственной (по О и по С) реакционной способности натриевых энолятов. Если бы это было так в условиях изученных реакций, то устанавливалось бы равновесие в соответствии с равенствами (1) и (2),

после чего бензоилирование (и метоксиметилирование) приводило бы к одной и той же смеси продуктов, независимо от того, был ли исходным продуктом энолят (I) или энолят (II). Ясно, что воздействие реагента не происходило на систему с установившимся равновесием. Точно так же нет возможности предположить, что в изученных реакциях успевало пройти заметное превращение энолята в кетоформу (С-метоксиметилирование), уже не говоря о достижении равновесия, но не успевало пройти превращение кетоформы в стереоизомерный энолят (наличие в продуктах метоксиметилирования или бензоилирования только одной стереоизомерной формы эфира энола). В самом деле, даже если мы на минуту допустим образование кетонной формы, очевидно, что в условиях предполагаемого в этом случае равновесия преобладали бы энольные формы, а значит, скорость превращения кетонной формы в энольные была бы больше скорости обратной реакции. Таким образом, если бы образовалась кетонная форма, вторая энольная форма должна была бы успеть образоваться в большом количестве и была бы констатирована в условиях опыта в виде эфиров. Такой вывод находится в соответствии с результатами С-алкилирования ацетоуксусного эфира в щелочной водной среде [3].

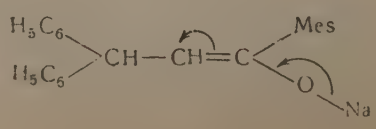
Само по себе невероятное и противоречащее обычным представлениям предположение о том, что сначала диссоциирует ион натрия, затем происходит медленная изомеризация (электроноизомеризация) аниона (более медленная, чем реакция с хлористым бензоилом)



и затем реакция этого аниона по С-атому, опять-таки опровергается опытом. Если бы в условиях реакции получался такого рода анион кетона, то, конечно, не было бы причины для того, чтобы не прошла по меньшей мере столь же быстрая электроноизомеризация в стереоизомерный энолят-анион, который бы и был открыт при бензоилировании или метоксиметилировании.

Так, обмен Na-катиона на $C_6H_5(CH_3)_3N$-катион (заведомо неспособный быть ковалентно связанным и обязанный, следовательно, образовать ионную систему) в Na-энолятах (I) и (II) и последующее бензоилирование в обоих случаях приводит к смеси стереоизомерных энолбензоатов. Если провести метоксиметилирование энолята [после обмена Na катиона на $C_6H_5(CH_3)_3N^+$], то также образуется смесь стереоизомерных О-производных; причем аммоний-энолят в отличие от Na-энолята уже не даст С-производного. Алкилирование и ацилирование аммоний-энолятов оксосоединений будут исследованы в дальнейшем.

Таким образом, наиболее естественным представлением о причине двойственной реакционной способности (по О и по С) энолятов металлов и в результате опытов с натриевыми энолятами остается, как нам кажется, выдвигаемое нами представление о переносе реакционного центра молекулы по системе сопряженных (Na—O)- и (C = C)-связей



В случае атаки электрофильного реагента по С электронная пара будущей ковалентной связи вызывается от кислорода к углероду, как показывают стрелки. Картина в целом становится, как нам кажется, совершенно убедительной при сопоставлении наших данных по магниевым, литиевым, натриевым и аммониевым энолятам.

Заслуживает внимания, на первый взгляд, неожиданное с точки зрения высказанной нами гипотезы направление метоксиметилирования аммонийного энолята (в отличие от энолятов MgBr, Li и Na) только по О. Интересной параллелью является О-ацилирование ацетоуксусного эфира в пиридине. Обсуждение этого вопроса преждевременно, так как имеется слишком мало данных, и мы надеемся вернуться к нему позднее.

В связи с данной серией наших работ возникает естественный вопрос о характере двойственной (оксо- и энольной) реакционной способности оксо- и энольных соединений. Полагаем, что в широком ряде случаев реагирование оксосоединений по энольному типу (и соответственно энолов по оксо-типу) идет как реакция с перенесением реакционного центра без предварительного таутомерного превращения. Это касается в первую очередь случаев так называемой псевдомерии.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### I. Присоединение фенилнатрия к бензальацетомезитилену

К фенилнатрию, полученному из 1 г (0,043 г-ат.) натрия и 2,25 г (0,02 мол.) хлорбензола, прибавлено 3 г бензальацетомезитилена в 10 мл абсолютного бензола.

После нагревания в течение 30 мин. при 30—40° раствор энолята отфильтрован от избытка натрия и NaCl и протитрован. 23 мл бензольного раствора (0,0077 г натрия в 1 мл) разложено и промыто водой; бензол отогнан, а к остатку добавлен абсолютный спирт.

Выход β,β-дифенилпропиомезитилена 1,9 г (75% от теории); т. пл. 78—79°. После двух кристаллизаций из спирта т. пл. 80—81°. Смешанная проба с заведомым дифенилпропиомезитиленом плавится без депрессии.

### II. Бензоилирование Na-энолята*, полученного 1,4-присоединением фенилнатрия к бензальацетомезитилену

К 22 мл раствора Na-энолята (I) (0,0070 г натрия в 1 мл) прибавлено 0,94 г хлористого бензоила в 2 мл абсолютного бензола. Реакционная смесь разложена водой, бензольный слой промыт водой, бензол отогнан, к остатку добавлен ацетон. Выделившиеся кристаллы отфильтрованы и промыты ацетоном. Выход энолбензоата 2,37 г (80% от теории); т. пл. 156—157° (до кристаллизации). После перекристаллизации из ацетона т. пл. 161 — 162°. Смешанная проба с бензоатом с т. пл. 162° (полученным при бензоилировании MgBr-энолята) плавится без депрессии.

### III. Нагревание (80°) Na-энолята (I)

**1. Без металлического натрия.** 24 мл бензольного раствора Na-энолята (I) (0,0071 г натрия в 1 мл) кипятились в течение 1,5 час., после чего бензоилированы: Реакционная смесь разложена водой, бензол испарен и к остатку добавлен ацетон. Выделившийся энолбензоат в количестве 0,9 г (28% от теории) плавится при 158—160° (до кристаллизации). Из ацетонового раствора получено 1,42 г (44% от теории) смеси энолбензоатов с т. пл. 122—123°, из которой выделено 0,27 г (8% от теории) энолбен-

* Этот Na-энолят в дальнейшем будем называть Na-энолят (I), изомерный ему энолят — Na-энолят (II).

зоата с т. пл. 140—141°, после двух перекристаллизаций из ацетона т. пл. 144°.

**2. В присутствии металлического натрия.** К 22 мл бензольного раствора Na-энолята (I) прибавлено 0,15 г металлического натрия и нагрето (80°) в течение 1,5 час. После бензоилирования и соответствующей обработки, описанной в предыдущем опыте, получено 1,45 г (49% от теории) энолбензоата с т. пл. 156—158° (после перекристаллизации т. пл. 159—160°) и 0,7 г (24% от теории) смеси бензоатов, из которой дробной кристаллизацией выделено 0,15 г (5% от теории) энолбензоата с т. пл. 140—141°; после двух перекристаллизаций т. пл. 144°.

## IV. Метоксиметилирование Na-энолята (I)

К 35 мл бензольного раствора энолята (I) (0,0095 г натрия в 1 мл) прибавлено 2,4 г хлорметилового эфира (100%-ный избыток) в 2 мл абсолютного бензола. Реакционная смесь разложена водным раствором едкого натра, бензольный слой промыт водой, бензол испарен. Выпавшие кристаллы отфильтрованы от масла и промыты петролейным эфиром. Выход С-метоксиметильного производного 2,26 г (42% от теории); т. пл. 151—152°. После перекристаллизации из метилового спирта т. пл. 154—155°. Смешанная проба с заведомым образцом депрессии температуры плавления не дала. Литературные данные: т. пл. 155° (Колер [5]); (Несмеянов, Сазонова [2]).

Масло после испарения петролейного эфира перегнано в вакууме; т. кип. 215—217°/2,5 мм. Выход О-метоксиметильного производного дифенилпропиомезитилена 1,84 г (34% от теории). При введении затравки твердого О-производного кристаллизация не наступает. Литературные данные: т. кип. 216—218° /3 мм [2]).

## V. Гидролиз жидкого О-метоксиметильного производного

0,59 г жидкого О-метоксиметильного производного дифенилпропиомезитилена кипятились с 10 мл концентрированной HCl 1 час (водный раствор после нескольких минут кипячения дает реакцию с фуксинсернистой кислотой). Смесь разбавлена водой, масло экстрагировано эфиром, эфир отогнан. После перекристаллизации из спирта т. пл. 80°. Выход β,β-дифенилпропиомезитилена количественный. После повторной перекристаллизации т. пл. 81—82°. Проба смешанного плавления с заведомым образцом депрессии температуры плавления не дала.

## VI. Взаимодействие Na-энолята (I) с бензолсульфокислым триметилфениламмонием

**1. Бензоилирование.** 29 мл бензольного раствора Na-энолята (I) (0,0070 г натрия в 1 мл) разделены на две части. К одной прибавлено 2,7 г (избыток 100%) бензолсульфокислого триметилфениламмония. Обе порции перемешивались при комнатной температуре 1 час, а затем бензоилированы.

а) Из порции без соли аммония (14 мл раствора энолята) после бензоилирования выделено 1,47 г (79% от теории) энолбензоата, который после перекристаллизации из ацетона имеет т. пл. 161—162° (до кристаллизации 155—156°), и 0,02 г смеси энолбензоатов с т. пл. 123—127°.

б) Порция с солью аммония (15 мл раствора энолята) обработана следующим образом. Осадок отфильтрован, тщательно промыт бензолом, высушен в токе сухого азота и проанализирован на натрий:

Найдено %: Na 0,94; 0,88.

Это указывает на присутствие в осадке бензолсульфокислого натрия, образовавшегося в результате обмена солей.

Фильтрат пробензоилирован; получено 0,33 г (16% от теории) энолбензоата с т. пл. 154—155, который после перекристаллизации из ацетона плавится при 161°, и 0,72 г (37% от теории) смеси энолбензоатов с т. пл. 122—125°, из которой дробной кристаллизацией выделено 0,14 г (7% от теории) энолбензоата с т. пл. 140—141°. После перекристаллизации из ацетона температура плавления полученного вещества и температура плавления смешанной пробы с заведомым образцом 143—144°. После гидролиза смеси энолбензоатов (т. пл. 122—125°) получен β,β-дифенилпропиомезитилен с 97%-ным выходом*.

**2. Метоксиметилирование.** К 46 мл бензольного раствора Na-энолята (I) (0,017 г-ат. натрия в 1 мл) прибавлено 9 г (25%-ный избыток) бензолсульфокислого триметилфениламмония. Реакционная смесь перемешивалась 2,5 часа при комнатной температуре, после чего прибавлено 13,6 г (100-ный избыток) хлорметилового эфира в 20 мл абсолютного бензола и оставлено стоять на 1 час. После разложения водной щелочью, промывания бензольного слоя водой и испарения бензола С-производного не получено. Из масла выделено 2,0 г твердого О-производного с т. пл. 81°. После перекристаллизации из спирта температура плавления О-производного и температура плавления смешанной пробы с заведомым образцом 90°; выход 1,8 г (20% от теории).

Незакристаллизовавшееся масло перегнано в вакууме: т. кип. 218—220°/3 мм. Выход жидкого О-производного, стереоизомерного предыдущему, 5,05 г (56% от теории).

## VII. Энолизация β, β-дифенилпропиомезитилена фенилнатрием и последующее бензоилирование

1) К фенилнатрию, полученному из 0,7 г (0,03 г-ат.) натрия и 1,37 г (0,012 мол.) хлорбензола, прибавлено 2 г β,β-дифенилпропиомезитилена в 10 мл абсолютного бензола. Реакционная смесь нагрета 30 мин., после чего введено 2,14 г хлористого бензоила. Смесь разложена водой, бензольный слой промыт, бензол отогнан, к остатку добавлен ацетон. Кристаллы отфильтрованы и промыты ацетоном. Получена смесь цис- и транс-изомерных энолбензоатов с т. пл. 123—126°. Выход 1,95 г (75% от теории). После перекристаллизации температура плавления не изменилась.

Найдено %: C 86,08; 86,04; H 6,75; 6,67
$C_{31}H_{28}O_2$. Вычислено %: C 86,07; H 6,52

Из полученной смеси энолбензоатов выделено 0,2 г бензоата с т. пл. 160—161° и 0,2 г бензоата с т. пл. 143—144,5°.

2) Гидролиз смеси бензоатов: 1 г смеси бензоатов с т. пл. 123—126° кипятился 30 мин. со спиртовым раствором, содержащим 0,2 г натриевой щелочи, после чего смесь разбавлена водой, масло экстрагировано бензолом, бензольный раствор промыт водой, бензол испарен. К остатку добавлен абсолютный спирт и выделившиеся кристаллы отфильтрованы; т. пл. 80—81°. Выход β,β-дифенилпропиомезитилена 0,74 г (98% от теории).

## VIII. Энолизация β, β-дифенилпропиомезитилена металлическим натрием и последующее бензоилирование

1 г дифенилпропиомезитилена в 10 мл абсолютного толуола кипятился с 0,15 г металлического натрия в течение 2 час, после чего прибавлено

* Бензоат с т. пл. 162° под действием бензолсульфокислого триметилфениламмония в тех же условиях не превращается в смесь цис- и транс-изомерных энолбензоатов.

0,35 г хлористого бензоила (предварительно раствор слит с металлического натрия). Реакционная смесь разложена водой, толуольный слой промыт водой, толуол испарен. Кристаллы, выделившиеся после добавления ацетона, отфильтрованы и промыты ацетоном. Получено 0,22 г (17% от теории) энолбензоата с т. пл. 154—156°, после перекристаллизации т. пл. 160—161° и 0,26 г смеси энолбензоатов с т. пл. 124—126°, из которой дробной кристаллизацией выделено 0,07 г (5% от теории) энолбензоата с т. пл. 140—141°; после двух перекристаллизаций т. пл. 144°. Общий выход энолбензоатов 37% от теории.

### IX. Превращение α-бром-β,β-дифенилпропиомезитилена в энолят (I) действием фенилнатрия и последующее бензоилирование *

К фенилнатрию, полученному из 0,85 г (0,037 г-ат.) натрия и 1,67 г (0,015 мол.) хлорбензола, прибавлено 3 г α-бром-β,β-дифенилпропиомезитилена в 30 мл абсолютного бензола; после нагревания в течение 1 часа при 40—50° введено 2,6 г хлористого бензоила и смесь нагревалась еще полчаса. Выделение бензоата описано выше; т. пл. 155—157° (до кристаллизации). Выход 1,35 г (42% от теории). После двух перекристаллизаций из ацетона т. пл. 162°.

### X. Энолизация β,β-дифенилпропиомезитилена трифенилметилнатрием

**1) Бензоилирование.** К 45 мл эфирного раствора трифенилметилнатрия, содержащего 0,022 г $(C_6H_5)_3CNa$ в 1 мл, прибавлено 1,2 г β,β-дифенилпропиомезитилена, затем 0,51 г хлористого бензоила. Смесь разложена водой, эфирный раствор промыт, эфир испарен. Выделившиеся после прибавления ацетона кристаллы отфильтрованы и промыты ацетоном. Получено 0,95 г (60% от теории) энолбензоата с т. пл. 134—136°; после перекристаллизации из ацетона температура плавления полученного энолбензоата и температура плавления смешанной пробы 143—144°. Из маточника выделено после удаления трифенилметана 0,25 г смеси энолбензоатов с т. пл. 124—125°.

**2) Метоксиметилирование Na-энолята (II).** К 54 мл эфирного раствора трифенилметилнатрия (0,035 г в 1 мл) прибавлено 2,25 г β,β-дифенилпропиомезитилена, затем 1,2 г хлорметилового эфира (100%-ный избыток). Смесь разложена водным раствором едкого натра, эфирный слой промыт водой, эфир отогнан, к остатку добавлен петролейный эфир. Выделившиеся кристаллы отфильтрованы и перекристаллизованы из метанола. Получено С-метоксиметильное производное с т. пл. 153—154°. Выход 1,2 г (47% от теории); смешанная проба с заведомым С-производным дифенилпропиомезитилена депрессии температуры плавления не дала. После испарения петролейного эфира остаток перекристаллизован из бензола, т. пл. 91—92°. Смешанная проба с трифенилметаном плавится при 91—92°.

Из фильтрата после удаления бензола выделено 0,2 г (8% от теории) О-метоксиметильного производного дифенилпропиомезитилена. После перекристаллизации из метанола т. пл. 92—93°. Смешанная проба с заведомым О-производным депрессии температуры плавления не дала. Смешанная проба с трифенилметаном имеет т. пл. 67—70°. Литературные данные: т. пл. 92° [5], 92—93° [2].

### XI. Гидролиз твердого О-метоксиметильного производного

0,30 г этого вещества кипятились с 8 мл концентрированной HCl в течение 1 часа (водный раствор после нескольких минут кипячения дает реакцию с фуксинсернистой кислотой). Реакционная смесь разбавлена водой,

* В случае магниевого производного дифенилпропиомезитилена этот метод приводит к MgBr-энолату (II) [4].

масло экстрагировано эфиром, эфир испарен, а остаток перекристаллизован из абсолютного спирта, т. пл. 81—82°. Выход дифенилпропиомезитилена 0,25 г (96% от теории).

### XII. Выделение Na-энолята (II) и его свойства

Бензольный раствор Na-энолята (I), полученный присоединением фенилнатрия к бензальацетомезитилену, отфильтрован от Na и NaCl; бензол отогнан, остаток нагрет в течение 2 час. на кипящей водяной бане [Na-энолят (I) превращается при нагревании в Na-энолят (II)], после чего добавлен петролейный эфир и раствор оставлен на сутки для кристаллизации Na-энолята (II). Выпавшие кристаллы отфильтрованы, 4 раза промыты петролейным эфиром и высушены длительным пропусканием тока чистого сухого азота.

Na-энолят (II) представляет собой кристаллы слабо желтого цвета, довольно хорошо растворим в эфире (8 г в 100 мл эфира при 20°), меньше в бензоле (5 г в 100 мл бензола при 20°).

Найдено %: Na 6,68; 6,55
$C_{24}H_{23}ONa$. Вычислено %: Na 6,56

1) 0,39 г Na-энолята (II) разложены водой, масло экстрагировано бензолом, бензол испарен. К остатку прибавлен абсолютный спирт. Выход β,β-дифенилпропиомезитилена 0,34 г (95% от теории); т. пл. 79—80°. После двух перекристаллизаций из спирта т. пл. 81—82°.

2) **Бензоилирование.** 0,846 г энолята (II) в 5 мл абсолютного бензола перемешивались 1 час при комнатной температуре (для лучшего растворения), после чего прибавлено 0,34 г хлористого бензоила. После обычной обработки выделено 0,719 г (69% от теории) энолбензоата с т. пл. 140—141°. После двух перекристаллизаций из ацетона т. пл. 144—145°.

3) **Превращение Na-энолята (II) в Na-энолят (I).** 0,282 г Na-энолята (II) в 5 мл бензола кипятились 1,5 часа, после чего пробензоилированы. Получено 0,230 г (72% от теории) смеси энолбензоатов, из которой выделено 0,03 г (9% от теории) энолбензоата с т. пл. 159—160°; после перекристаллизации т. пл. 160—161°.

### XIII. Взаимодействие Na-энолята (II) с бензолсульфокислым триметилфениламмонием

1,364 г Na-энолята (II) и 2,3 г (100%-ный избыток) бензолсульфокислого триметилфениламмония в бензоле перемешивались 1 час при комнатной температуре. После бензоилирования получено 1,037 г (62% от теории) смеси энолбензоатов с т. пл. 124—126°, из которой выделено 0,28 г (16% от теории) энолбензоата с т. пл. 157—158°, который после двух перекристаллизаций имеет т. пл. 160—161°, и 0,12 г (7% от теории) энолбензоата с т. пл. 140—141°. После двух перекристаллизаций из ацетона температура плавления полученного энолбензоата и температура плавления смешанной пробы 144—145°*.

### ВЫВОДЫ

1. Показано на примере β,β-дифенилпропиомезитилена, что натриевые производные оксосоединений существуют в двух цис-транс-стереоизомерных формах, а следовательно, являются энолятами.

---

* 1) Бензоилирование Na-энолята (II) (глухой опыт) см. опыт XII, п. 2; 2) бензоат с т. пл. 144° под действием бензолсульфокислого триметилфениламмония не превращается в тех же условиях в смесь цис- и транс-изомерных энолбензоатов.

2. В реакциях бензоилирования стереоизомерные Na-энолаты при комнатной температуре дают соответственные стереоизомерные энолбензоаты. В реакциях метоксиметилирования они образуют соответственные стереоизомерные О-метоксиметильные производные наряду с одним и тем же С-метоксиметильным производным.

3. При замене Na на $(CH_3)_3C_6H_5\overset{+}{N}$ разное реагирование (с хлористым бензоилом и хлорметиловым эфиром) стереоизомеров заменяется одинаковым; причем С-метоксиметильное производное не образуется.

4. Показано, что натриевые энолаты значительно более лабильны, чем ранее изученные литиевые, и в особенности, чем магниевые. Так, при нагревании натриевые энолаты взаимно превращаются друг в друга с преобладанием в смеси одного из них,— наиболее устойчивого.

5. Сделан вывод, как и в случае Li- и BrMg-энолатов, что двойственное реагирование (алкилирование или ацилирование по О и С) Na-энолатов, во-первых, не является следствием обратимой изомеризации (таутомеризации) этих энолатов в С-металлсодержащую оксоформу, во-вторых, не является следствием ионной структуры этих энолатов и двойственного направления реакций мезомерного иона.

6. Подтверждено высказанное ранее предположение о переносе реакционного центра молекулы по системе сопряженных (Na — О и С = С) связей как о причине двойственной реакционной способности (по О и по С) энолатов металлов.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
12.VII.1951

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Несмеянов, В. А. Сазонова и Е. Б. Ландор, ДАН 63, 4, 395 (1948).
2. А. Н. Несмеянов, В. А. Сазонова, Изв. АН СССР, ОХН 4, 422 (1949).
3. И. Л. Кнунянц, ЖОХ 69, 7, 2852 (1937).
4. E. P. Kohler, M. Tishler, H. Potter, J. Am. Chem. Soc. 57, 2517 (1935).
5. E. P. Kohler, Thompson, J. Am. Chem. Soc. 59, 887 (1937).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1952, № 1

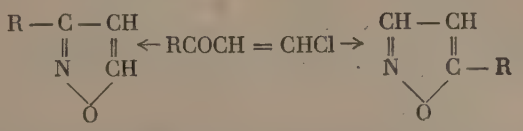
Н. К. КОЧЕТКОВ, А. Н. НЕСМЕЯНОВ и Н. А. СЕМЕНОВ

# СИНТЕЗ ИЗОКСАЗОЛОВ НА ОСНОВЕ β-ХЛОРВИНИЛКЕТОНОВ

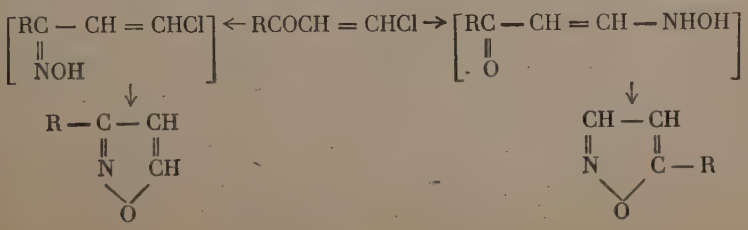
Как нами недавно сообщено [1], метил-β-хлорвинилкетон может служить удобным исходным материалом для синтеза различных гетероциклических соединений, в том числе и для метилизоксазола. На основе этой реакции нами был разработан новый общий метод синтеза алкилизоксазолов, которые до настоящего времени остаются почти неизученными вследствие малой доступности.

Взаимодействие алкил-β-хлорвинилкетонов, которые легко получаются по описанному нами совместно с Рыбинской способу [2] с солянокислым гидроксиламином, удобнее всего проводить в метаноле, однако можно употреблять и другие растворители, например уксусную кислоту. Низшие алкилизоксазолы (метил- и этилизоксазолы) заметно летучи с парами спирта и растворимы в воде, поэтому при выделении их из реакционной смеси мы использовали способность изоксазолов давать кристаллические комплексы с хлористым кадмием [3], через которые мы выделяли их подобно тому, как описано нами для метилизоксазола [1]. Высшие гомологи, напротив, мало растворимы в воде и выделение их может без затруднений проводиться обычным способом. Описанным способом нами были получены метил-, этил-, пропил- и изобутилизоксазолы с выходами 60—70%.

При обработке полученного нами метилизоксазола этилатом натрия в эфире, по Кляйзену [4], был выделен в виде своей натриевой соли цианацетон, идентифицированный переводом в фенилгидразон, что доказывает наличие в полученном нами веществе α-метилизоксазола. Из реакционной смеси после отделения натриевой соли цианацетона был выделен чистый γ-метилизоксазол. Используя методику, разработанную Кляйзеном [4], мы по весу выделенной соли соответствующего цианкетона количественно определили процентное содержание α-изомера в полученных нами алкилизоксазолах; оно колеблется в пределах 60—68%. Таким образом, было показано, что полученные нами алкилизоксазолы представляют собою смесь γ- и α-изомеров:

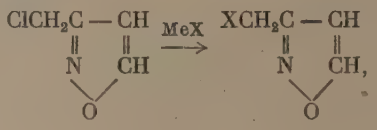


Вопрос о путях одновременного образования обоих изомеров нами специально не исследовался. Наиболее вероятно, что образование смеси изомеров осуществляется путем двух конкурирующих реакций:



Однако совершенно не исключена и другая возможность, состоящая в том, что алкил-β-хлорвинилкетон переходит сначала в какое-то промежуточное соединение, которое затем дает одновременно α- и γ-изомеры. Таким промежуточным соединением может быть или так называемый «сесквиоксим», который, как это доказано [5], образуется промежуточно при синтезе изоксазолов из оксиметиленкетонов, или ацеталь-β-кетоальдегида, который, как это показано нами и Рыбинской [6], легко образуется при взаимодействии β-хлорвинилкетона со спиртом; в нашем случае спирт служит растворителем.

Используя разработанный нами метод синтеза изоксазолов, помимо алкилизоксазолов, нам удалось получить недоступные ранее изоксазолы, содержащие галоид в боковой цепи. Для этого мы использовали реакцию хлорметил-β-хлорвинилкетона с гидроксиламином, в результате чего был получен хлорметилизоксазол. Методика синтеза хлорметил-β-хлорвинилкетона из хлорацетилхлорида и ацетилена, данная английскими авторами [7], нами была улучшена, и выход хлорметил-β-хлорвинилкетона поднят до 80%. Это соединение, реагируя с гидроксиламином в обычных условиях, дает хлорметилизоксазол с выходом 85%. Неожиданно оказалось, что полученное вещество не расщепляется алкоголятом натрия, что указывает на отсутствие в нем α-изомера и дает право считать его чистым γ-хлорметилизоксазолом. Это соединение кажется весьма интересным для синтеза совершенно недоступных производных изоксазола, которые за последнее время приобретают практическое значение в качестве физиологически активных веществ. Как и следовало ожидать, атом хлора в γ-хлорметилизоксазоле отличается высокой обменоспособностью и может быть легко замещен на нуклеофильные группы. Так, реакция с бромистым и иодистым натрием приводит к бром- и иодметилизоксазолу, а взаимодействие с цианистым натрием в спирте дает изоксазолил-(3)--ацетонитрил, который может послужить исходным веществом для дальнейших интересных синтезов:




где X = Br, J, CN.

Все полученные новые представители класса изоксазола — легкоподвижные жидкости со своеобразным запахом. Алкилизоксазолы очень медленно темнеют при хранении. Для вычисления величин молекулярных рефракций полученных соединений мы использовали данные Ауверса [8], однако во всех случаях получили значения, заниженные по сравнению с вычисленными. Это показывает, что рекомендуемый Ауверсом инкремент для азота в изоксазольном цикле (3,901) неудовлетворителен и нуждается в пересмотре. Действительно, среднее отклонение для полученных нами изоксазолов, а также и ранее известных представителей этого ряда, использованных Ауверсом для расчета, составляет 1,19. Ауверс принимает за инкремент азота изоксазола величину инкремента азота в алифатических оксимах и отклонение найденных величин от рассчитанных считает «отрицательной экзальтацией». Такая точка зрения едва ли справедлива. Циклическая система изоксазола обладает рядом особенностей, сближающих ее с ароматическими соединениями, что иллюстрируется хотя бы легкостью реакций электрофильного замещения. Вполне естественным кажется поэтому, что атом азота, будучи включенным в систему изоксазола, приобретает совершенно иной характер, резко отличающийся от характера азота алифатического оксима. Проведенные нами расчеты показали, что более удовлетворительное совпадение для величины молекулярных рефракций изоксазолов получается,

если принимать для азота величину инкремента азота третичного амина (2,84).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### I. Хлорметил-β-хлорвинилкетон

К 113,0 г хлорацетилхлорида при энергичном перемешивании постепенно в течение 1 часа добавляется 180,0 г хлористого алюминия и пропускается в течение 6 час. энергичный ток ацетилена; температура реакционной массы поддерживается при 25—35°. Реакционная масса выливается на лед, извлекается эфиром; вытяжки сушатся над хлористым кальцием; растворитель отгоняется и остаток перегоняется в вакууме; собирается фракция с температурой кипения 62—65° при 8—10 мм. Выход 87,7 г (84% от теории, считая на хлористый алюминий, и 65% от теории, считая на хлорацетилхлорид). Чистое вещество имеет т. кип. 58—59°/7 мм; 73—75°/15 мм. (Литературные данные: [7] 71—74°/10 мм; [9] 71—72,5°/12 мм).

### II. Метилизоксазол

К раствору 15,0 г солянокислого гидроксиламина в 200 мл метанола добавляется 24,0 г метил-β-хлорвинилкетона и смесь нагревается 3 часа на водяной бане. Затем в горячую смесь добавляется насыщенный водный раствор 80 г хлористого кадмия, после чего смесь вновь нагревается до кипения и оставляется на ночь. Выпавший осадок комплекса отфильтровывается, промывается раствором хлористого кадмия и влажным переносится в колбу Вюрца, где подвергается разложению при нагревании. Дестиллат насыщается сульфатом натрия, маслообразный слой метилизоксазола отделяется, водный извлекается эфиром. Вытяжки, соединенные с основной порцией вещества, сушатся над сульфатом магния, эфир отгоняется и остаток перегоняется из колбы Фаворского с хорошим дефлагматором. Выход 11,2 г (58,4% от теории). После повторной перегонки вещество имеет следующие константы: т. кип. 118—122°; $d_4^{20}$ 1,0283; $n_D^{20}$ 1,4380; найдено $MR_D$ 21,21; для $C_4H_5ON$ вычислено $MR_D$ (по Ауверсу) 22,45; вычислено $MR_D$ (инкремент азота 2,84) 21,39. (Литературные данные [8]: α-метилизоксазол, т. кип. 122°; $d_4^{20}$ 1,023; $n_D^{20}$ 1,439; γ-метилизоксазол, т. кип. 118°; $d_4^{20}$ 1,022; $n_D^{20}$ 1,435).

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Найдено %: | C 57,84; 57,76; | H 6,20; 6,10; | N 17,00; 16,95 |
| $C_4H_5ON$. Вычислено %: | C 57,85; | H 6,03; | N 16,86 |

Метилизоксазол — бесцветное легкоподвижное масло с запахом, напоминающим запах пиридина; довольно хорошо растворяется в воде. Долгое время сохраняется без изменения.

### III. Обработка метилизоксазола этилатом натрия

10,0 г метилизоксазола обрабатывается на холоду раствором этилата натрия, приготовленным растворением 2,5 г натрия в 50 мл спирта, затем добавляется 40 мл абсолютного эфира. Через 1 час выпавший осадок натриевой соли цианацетона отфильтровывается; фильтрат нейтрализуется соляной кислотой на фенолфталеин и извлекается эфиром. Эфир отгоняется, и к остатку добавляется насыщенный водный раствор хлористого кадмия. Через 2 час. осадок комплекса фильтруется и еще влажный разлагается нагреванием в колбе Вюрца. Дестиллат извлекается эфиром, вытяжки сушатся над сульфатом магния, эфир отгоняется; после перегонки отстатка получено 2,3 г γ-метилизоксазола, который не дает осадка при

обработке этилатом натрия. Вещество имеет т. кип. 118°; $d_4^{20}$ 1,0206; $n_D^{20}$ 1,4348. (Литературные данные [8]: т. кип. 118°; $d_4^{20}$ 1,022; $n_D^{20}$ 1,435).

Небольшое количество натриевой соли цианацетона растворяется в водной уксусной кислоте, добавляется фенилгидразин, выпавший осадок отфильтровывается; после перекристаллизации из спирта получаются бесцветные кристаллы с т. пл. 100° (литературные данные для фенилгидразона цианацетона [5]: т. пл. 101—102°; [10] т. пл. 96—97°).

Тот же опыт был проведен количественно: из 4,620 г метилизоксазола получено 4,008 г натриевой соли цианацетона, что соответствует содержанию α-изомера в смеси 68%.

### IV. Этилизоксазол

Получен и выделен аналогично п. II из 5,6 г солянокислого гидроксиламина и 9,2 этил-β-хлорвинилкетона в 70 мл метанола. Выход 4,55 г (60% от теории). После вторичной перегонки этилизоксазол имел следующие константы: т. кип. 139—140°; $d_4^{20}$ 0,9916; $n_D^{20}$ 1,4440; найдено $MR_D$ 26,02; для $C_5H_7ON|^{=}$ вычислено $MR_D$ (по Ауверсу) 27,07; вычислено $MR_D$ (инкремент азота 2,84) 26,01.

Найдено %: N 14,43; 14,30
$C_5H_7ON$. Вычислено %: N 14,41

Этилизоксазол — бесцветное масло с запахом, напоминающим запах пиридина. Долгое время сохраняется без изменения. После обработки 0,931 мг вещества этилатом натрия аналогично п. III получено осадка 0,682 г, что соответствует содержанию α-изомера 59,7%.

### V. Пропилизоксазол

К раствору 6,0 г солянокислого гидроксиламина в 70 мл метанола добавляется 9,6 г пропил-β-хлорвинилкетона и смесь нагревается на водяной бане 3 часа. По охлаждении добавляется четырехкратный объем воды и выделившееся масло несколько раз извлекается эфиром. Вытяжки сушатся над сульфатом магния, эфир отгоняется, остаток перегоняется в вакууме. Выход 5,8 г (73% от теории). После повторной перегонки вещество имело следующие константы: т. кип. 160—161°; 69—70° при 35 мм; $d_4^{20}$ 0,9722; $n_D^{20}$ 1,4468; найдено $MR_D$ 30,26; для $C_6H_9ON|^{=}$; вычислено $MR_D$ (по Ауверсу) 31,69; вычислено $MR_D$ (инкремент азота 2,84) 30,63.

Найдено %: 12,39; 12,35
[$C_6H_9ON$. Вычислено %: N 12,60]

Пропилизоксазол — бесцветное масло со своеобразным запахом, не растворимое в воде. Медленно темнеет при хранении. После обработки 2,059 г вещества этилатом натрия, аналогично п. III, получено осадка 1,656 г, что соответствует содержанию α-изомера 67,2%.

### VI. Изобутилизоксазол

Получен и выделен, аналогично п. V, из 5,0 г солянокислого гидроксиламина и 10,0 г изобутил-β-хлорвинилкетона в 100 мл метанола. Выход 6,0 г (70% от теории). После вторичной перегонки изобутилизоксазол имел следующие константы: т. кип. 168—169°; $d_4^{20}$ 0,9450; $n_D^{20}$ 1,4480; найдено $MR_D$ 35,46; для $C_7H_{11}ON|^{=}$ вычислено $MR_D$ (по Ауверсу) 36,31; вычислено $MR_D$ (инкремент азота 2,84) 35,25.

Найдено %: N 11,46, 11,34
$C_7H_{11}ON$. Вычислено %: N 11,19

Изобутилизоксазол — бесцветное масло со своеобразным запахом, нерастворимое в воде. Медленно темнеет при хранении.

### VII. 3-Хлорметилизоксазол

Получен и выделен, аналогично п. V, из 11,0 г солянокислого гидроксиламина, 19,4 г хлорметил-β-хлорвинилкетона в 100 мл метанола. Выход 13,8 г (85% от теории). После вторичной перегонки вещество имело следующие константы: т. кип. 65—66° при 20 мм; 49—50° при 7 мм; $d_4^{20}$ 1,2745; $n_D^{20}$ 1,4810; найдено $MR_D$ 26,28; $C_4H_4ONCl$; вычислено $MR_D$ (по Ауверсу) 27,32; вычислено $MR_D$ (инкремент азота 2,84) 26,26.

Найдено %: N 11,72
$C_4H_4ONCl$. Вычислено %: N 11,91

Хлорметилизоксазол — бесцветное масло, нерастворимое в воде. Обладает слезоточивым действием. При взаимодействии полученного вещества с этилатом натрия лишь через сутки выпадает осадок, который целиком состоит из хлористого натрия.

### VIII. 3-Бромметилизоксазол

К горячему раствору 10,0 г бромистого натрия в водном метаноле при энергичном перемешивании добавляется по каплям 5,2 г 3-хлорметилизоксазола, и смесь кипятится 2 часа. Осадок хлористого натрия отфильтровывается, к фильтрату добавляется до помутнения ацетон и смесь нагревается еще 1 час. По охлаждении смесь разбавляется четырехкратным объемом воды, выпавшее масло извлекается эфиром, вытяжки сушатся над сульфатом магния, эфир отгоняется и остаток перегоняется в вакууме. Выход 5,1 г (71% от теории). После повторной перегонки вещество имеет следующие константы: т. кип. 58—60° при 7 мм; $n_D^{20}$ 1,4878.

Найдено %: N 8,72; 8,67
$C_4H_4ONBr$. Вычислено %: N 8,58

Бромметилизоксазол — бесцветное тяжелое масло с резким запахом и слезоточивым действием, довольно устойчив.

### IX. 3-Иодметилизоксазол

К раствору 11,0 г иодистого натрия в 40 мл сухого ацетона добавляется 5,1 г 3-хлорметилизоксазола и реакционная смесь оставляется в темноте при комнатной температуре на 4 часа. Осадок хлористого натрия отфильтровывается (вес 2,38 г, по теории 2,59 г), фильтрат разбавляется трехкратным объемом воды. Выделившееся тяжелое масло отделяется, промывается раствором тиосульфата и сушится над хлористым кальцием в темноте. Выход сырого продукта 8,3 г (92% от теории). Для очистки вещество может быть перегнано только мелкими порциями, после чего имеет следующие константы: т. кип. 96—100° при 1—2 мм; $n_D^{20}$ 1,5700.

Найдено %: N 7,17
$C_4H_4ONJ$. Вычислено %: N 6,60

Иодметилизоксазол — тяжелое масло с резким запахом, быстро темнеющее при хранении.

### X. Изоксазолил-(3)-ацетонитрил

К горячему раствору 12,0 г цианистого натрия в 5 мл воды добавляется 9,0 г 3-хлорметилизоксазола в 30 мл спирта и смесь нагревается на водяной бане 2 часа. По охлаждении добавляется трехкратный объем воды,

и смесь многократно извлекается эфиром. Вытяжки сушатся над сульфатом магния, эфир отгоняется и остаток перегоняется в вакууме. Выход 2,8 г (34% от теории). После повторной перегонки вещество имело следующие константы: т. кип. 91—92° при 4 мм; $d_4^{20}$ 1,2095; $n_D^{20}$ 1,4751.

Найдено %: N 26,20
$C_5H_4ON_2$. Вычислено %: N 25,94

Изоксазолил-(3)-ацетонитрил — бесцветная жидкость с характерным запахом, быстро темнеющая при хранении.

## ВЫВОДЫ

1. Взаимодействием β-хлорвинилкетонов с гидроксиламином получены алкилизоксазолы. Эта реакция может быть использована как препаративный метод синтеза изоксазолов.
2. Показано, что полученные вещества представляют собой смесь изомерных α- и γ-алкилизоксазолов.
3. Показано, что атом хлора в 3-хлорметилизоксазоле обладает высокой обменоспособностью и обменивается на бром, иод и циан-группу.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
22.V.1951

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Несмеянов, Н. К. Кочетков, ДАН 77, 65 (1951).
2. А. Н. Несмеянов, Н. К. Кочетков, М. И. Рыбинская, Изв. АН СССР, ОХН 4, 350 (1950).
3. P. Vigueir, An. chim. (8), 28, 488 (1912).
4. L. Claisen, Ber. 36, 3673 (1903).
5. L. Claisen, Ber. 42, 59 (1909).
6. А. Н. Несмеянов, Н. К. Кочетков, М. И. Рыбинская, Изв. АН СССР, ОХН 4, 395 (1951).
7. I. Catch, D. Elliot, D. Hey, E. Jones, J. Chem. Soc. 278 (1948).
8. K. Auwers, Ber. 57, 461 (1924).
9. А. Я. Якубович, Е. Н. Меркулова, ЖОХ 16, 55 (1946).
10. R. Haltzwart, J. prakt. Chem. (2), 39, 238 (1889).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1952, № 1

О. А. РЕУТОВ и О. А. ПТИЦЫНА

# СИНТЕЗ АРОМАТИЧЕСКИХ СУРЬМЯНООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ЧЕРЕЗ АРИЛАЗОКАРБОНОВЫЕ СОЛИ

А. Н. Несмеяновым и одним из нас был разработан метод синтеза ароматических ртутноорганических соединений путем взаимодействия калиевых солей арилазокарбоновых кислот с сулемой в среде ацетона [1]:

$$ArN_2CO_2K + HgCl_2 \rightarrow ArHgCl + N_2 + CO_2 + KCl.$$

В настоящей работе этот метод распространен на синтез сурьмяноорганических соединений.

Оказалось, что арилазокарбоновые соли легко реагируют с треххлористой сурьмой на холоду в этилацетате или ацетоне, давая соответствующие сурьмяноорганические соединения. Так, последние были получены при реакции треххлористой сурьмы с фенилазокарбоновокислым, *p*-толилазокарбоновокислым, *p*-бромфенилазокарбоновокислым, *p*-нитрофенилазокарбоновокислым и β-нафтилазокарбоновокислым калием. В реакции 2,4,6-трибромфенилазокарбоновокислого калия с треххлористой сурьмой образуется только 1,3,5-трибромбензол, а *p*-гидросульфофенилазокарбоновокислый калий вовсе не взаимодействует с треххлористой сурьмой. Разделение образующихся сурьмяноорганических соединений проводилось превращением их в соответствующие оксиды и арилстибиновые кислоты. Результаты опытов сведены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что суммарный выход сурьмяноорганических соединений довольно высок. Главными продуктами реакции являются арилстибиноксиды (обычно образующиеся при разложении цинком двойных диазониевых солей [2]) и арилстибиновые кислоты (обычно получающиеся по реакции Барта — Шмидта) [3]. В некоторых случаях (опыт 1 и 4) образуются также двойные диазониевые соли.

Образование арилстибиноксидов, вероятно, протекает по следующей схеме:

$$Ar-N=N-C(=O)-OK + SbCl_3 \rightarrow ArSbCl_2^{\cdot} + N_2 + CO_2 + KCl;$$

$$ArSbCl_2 \xrightarrow{H_2O} ArSbO.$$

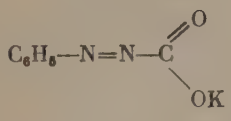
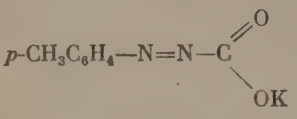
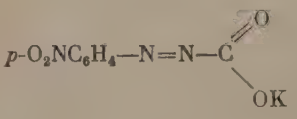
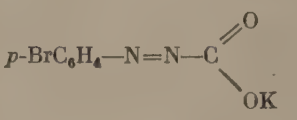
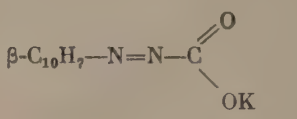
При образовании арилстибиновых кислот, так же как и в реакции Барта—Шмидта, изменяется валентность сурьмы (с трех до пяти). Ввиду того, что в некоторых исследованных нами реакциях были выделены соли Мэя, можно предположить образование арилстибиновых кислот через стадию двойных диазониевых солей:

$$ArN_2Cl \cdot SbCl_3 \rightarrow ArSbCl_4 + N_2;$$

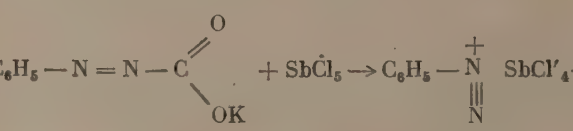
$$ArSbCl_4 \xrightarrow{H_2O} ArSbO(OH)_2.$$

Таблица 1

**Взаимодействие арилазокарбоновых солей с треххлористой сурьмой**

| № по пор. | Арилазокарбоновая соль | Температура реакции в °С | Количество растворителя (этилацетата) в мл | Избыток $SbCl_5$ в % | Продукты реакции в % | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | $ArSbO(OH)_2$ | $ArSbO$ | $(Ar_2Sb)_2O$ | Двойная соль $ArN_2Cl \cdot SbCl_5$ |
| 1 |  | 60—70 | 120 | 50 | — | 27 | — | 16 |
| 2 |  | 16—18 | 120 | 50 | 11,5 | 44 | — | — |
| 3 |  | 16—18 | 120 | 50 | 50,7 | — | — | — |
| 4 |  | 16—18 | 120 | 50 | 53,8 | — | 10,3 | 18 |
| 5 |  | 16—18 | 120 | 50 | — | 90 | — | — |

Механизм образования двойных диазониевых солей * был исследован подробно. Нами было обнаружено, что пятихлористая сурьма, подобно треххлористой, на холоду энергично реагирует с фенилазокарбоновокислым калием по уравнению:



давая с 76%-ным выходом двойную диазониевую соль.

В связи с этим возникло предположение, что образование соли Мэя в случае реакции фенилазокарбоновокислого калия с треххлористой сурьмой может быть связано с наличием в последней пятихлористой сурьмы. Однако это предположение оказалось неверным, так как треххлористая сурьма, перегнанная над металлической сурьмой (и, следовательно, свободная от $SbCl_5$), дает соль Мэя в реакции с $C_6H_5N_2CO_2K$ с тем же выходом, как и неперегнанная.

---

* Отметим, что при реакции арилазокарбоновокислого калия с сулемой двойные диазониевые соли не образуются.

Схема

$$C_6H_5N_2CO_2K \xrightarrow{SbCl_3} C_6H_5N_2COCl \rightarrow C_6H_5N_2Cl + CO$$

также была отвергнута на том основании, что в исследуемой реакции не образуется и следов окиси углерода.

Далее было сделано предположение, что образование двойных диазониевых солей связано с восстановлением треххлористой сурьмы до соединений низшей валентности (в частности, до металлической сурьмы):

$$3C_6H_5N_2CO_2K + 3SbCl_3 \rightarrow 3C_6H_5N_2CO_2SbCl_2 + 3KCl;$$
$$3C_6H_5N_2CO_2SbCl_2 \rightarrow 3C_6H_5N_2Cl + 3CO_2 + SbCl_3 + 2Sb;$$
$$3C_6H_5N_2Cl + 3SbCl_3 \rightarrow 3C_6H_5 - \overset{\overset{\|\|}{N}}{N}{}^{+}SbCl_4^{-}.$$

Однако такому механизму противоречит тот факт, что в исследуемых реакциях металлической сурьмы не образуется.

При дальнейшем исследовании было подмечено, что в процессе образования двойной диазониевой соли участвует кислород воздуха. Так, если сразу же после проведения реакции $ArN_2CO_2K$ с $SbCl_3$ изолировать реакционную смесь от воздуха, то двойная диазониевая соль не образуется даже при многодневном стоянии. В контрольных опытах, где доступ воздуха не исключается, двойная диазониевая соль образуется через несколько часов. Если реакционную смесь, хранившуюся долгое время без доступа воздуха ( и не содержащую, следовательно, двойной диазониевой соли), поместить на воздухе в открытом сосуде, то через несколько часов также образуется $ArN_2Cl \cdot SbCl_3$. Если, наконец, проводить реакцию $ArN_2CO_2K$ с $SbCl_3$ в этилацетате при низкой температуре* с одновременным пропусканием тока воздуха, то двойная диазониевая соль выкристаллизовывается при этом прямо из раствора.

На основании вышеизложенных фактов мы пришли к выводу, что реакция образования $ArN_2Cl \cdot SbCl_3$ заключается в следующем:

1. $Ar - N = N - COOK + SbCl_3 \rightarrow Ar - N = N - COOSbCl_2 + KCl.$

Образовавшееся соединение лишь отчасти разлагается в первый момент по уравнению:

$$ArN_2CO_2SbCl_2 \rightarrow ArSbCl_2 + N_2 + CO_2.$$

Это подтверждается тем обстоятельством, что вначале выделяется не более половины теоретического количества $CO_2$ и $N_2$.

2. Оставшаяся часть вещества $ArN_2CO_2SbCl_2$**разлагается при стоянии только в присутствии кислорода воздуха, давая двойную диазониевую соль:

$$2Ar - N = N - \overset{\overset{O}{\|}}{C} - OSbCl_2 + 2SbCl_3 + O_2 \rightarrow 2ArN_2Cl \cdot SbCl_3 + 2CO_2 + 2SbOCl.$$

Следует отметить, что из продуктов реакции $C_6H_5N_2CO_2K$ с $SbCl_3$ в ацетоне и этилацетате была выделена двойная соль хлористого фенилдиазония не с $SbCl_3$, а с $Sb_2O_3$. Эта «аномальная двойная соль», так же как и нормальная соль Мэя, разлагается порошками Zn и Cu. При реакции в толуоле образуется только нормальная двойная соль.

---

* Низкая температура применялась для замедления реакции арилазокарбоновокислого калия с треххлористой сурьмой.

** Возможно, что различная устойчивость молекул $C_6H_5N_2CO_2SbCl_2$ связана с цис-транс-изомерией.

Повидимому, «аномальная двойная соль» образуется в результате гидролиза нормальной двойной соли влагой воздуха при испарении растворителя (а в некоторых случаях — при обработке продуктов реакции 5*N* соляной кислотой).

Это предположение подтверждается получением $C_6H_5N_2Cl \cdot Sb_2O_3$ из заведомой $C_6H_5N_2Cl \cdot SbCl_3$ при гидролизе ацетонного раствора последнего вещества.

Реакция фенилазокарбоновокислого калия с треххлористой сурьмой была изучена нами подробно.

Результаты опытов сведены в табл. 2.

Таблица 2

**Взаимодействие фенилазокарбоновокислого калия с треххлористой сурьмой в различных условиях**

| № по пор. | Растворитель | Температура в °С | | Количество растворителя в мл | Избыток $SbCl_3$ в % | Продукты реакции в % | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | реакции | отгонки растворителя | | | $(C_6H_5)_2SbO_2H$ | $C_6H_5SbO$ | $[(C_6H_5)_2Sb]_2O$ | двойная диазониевая соль |
| 1 | $CH_3CO_2C_2H_5$ . . . . . | 16—18 | 30—35 | 120 | 50 | 13,1 | — | — | — |
| 2 | $CH_3CO_2C_2H_5$ . . . . . | 60—70 | 30—35 | 120 | 50 | 26,3 | — | — | — |
| 3 | $CH_3COCH_3$ . . . . . | 16—18 | 16—18 | 120 | 50 | 32 | — | — | 15,3 |
| 4 | $CH_3COCH_3$ . . . . . | 50 | 16—18 | 100 | 100 | 20,3 | — | — | 20 |
| 5 | $CH_3C_6H_5$ . . . . . | 16—18 | 16—18 | 120 | 50 | — | — | — | 10 |
| 6 | $CH_3C_6H_5$ . . . . . | 16—18 | 16—18 | 120 | 200 | — | — | — | 45 |
| 7 | $CH_3COCH_3$ . . . . . | 16—18 | 16—18 | 120 | 200 | 9 | — | — | 45 |
| 8 | $CH_3NO_2$ . . . . . | 16—18 | 35—40 | 60 | 50 | 9 | — | — | — |
| 9 | Петролейный эфир . . | 50—60 | 16—18 | 200 | 50 | — | — | — | 10 |
| 10 | $CH_3CO_2C_2H_5$ . . . . . | 60—70 | 16—18 | 120 | 50 | — | 27 | — | 16 |

На основании этих результатов можно сделать следующие заключения:

1. Оптимальные условия для получения дифенилстибиновой кислоты состоят в применении ацетона в качестве растворителя, проведения реакции при комнатной температуре и применении 50%-ного избытка треххлористой сурьмы (опыт 3).

2. Ацетон и этилацетат — наиболее подходящие растворители для получения дифенилстибиновой кислоты.

3. Наибольший выход двойной диазониевой соли получается при применении двухкратного избытка треххлористой сурьмы.

Различие условий опытов 2 и 10 заключается только в том, что в первом случае растворитель отогнан при температуре 30—35°, а во втором — испарен при комнатной температуре. Однако продукты реакции этих опытов различны. Это обстоятельство привело нас к мысли, что дифенилтрихлорстибин образуется в результате взаимодействия фенилдихлорстибина и соли Мэя, которое происходит при нагревании во время отгонки растворителя:

$$C_6H_5SbCl_2 + C_6H_5 - \underset{\underset{N}{\|}}{N^+}SbCl_4^- \longrightarrow (C_6H_5)_2SbCl_3 + N_2 + SbCl_3.$$

Если такое предположение справедливо, то добавление соли Мэя в реакционную смесь опыта 10 с последующим нагреванием до 30—35° должно

повысить выход дифенилстибиновой кислоты. Эксперимент подтвердил наше предположение: выход дифенилстибиновой кислоты возрос с 26,3 до 37,5%. Нами проведено также прямое доказательство образования дифенилтрихлорстибина при взаимодействии $C_6H_5SbCl_2$ и $C_6H_5N_2^+SbCl_4^-$.

Вначале соль Мэя была разложена цинковой пылью при условиях, применяемых в методе синтеза сурьмяноорганических соединений через двойные диазониевые соли [2]. Неорганический осадок отфильтрован, а к фильтрату, нагретому до 50—60°, вновь добавлена соль Мэя. После окончания выделения газа смесь некоторое время нагревалась при температуре 30—35°. Единственным продуктом реакции в этом случае оказалась дифенилстибиновая кислота.

Реакция может быть выражена суммарной схемой:

$$3C_6H_5N_2Cl\cdot SbCl_3 + Zn \xrightarrow{CH_3CO_2C_2H_5} [C_6H_6 + ClCH_2CO_2C_2H_5]^* + \underbrace{+ (C_6H_5)_2SbCl_3 + 2SbCl_3}_{\downarrow H_2O} + ZnCl_2 + 3N_2$$

$$(C_6H_5)_2SbOOH\cdot Sb_2O_3^{**}$$

Таким образом, нам удалось направить реакцию разложения двойной диазониевой соли так, что вместо смеси продуктов образуется единственное вещество $(C_6H_5)_2SbOOH\cdot Sb_2O_3$ и притом такое, которое вовсе не получается по диазометоду. Этот метод получения дифенилстибиновой кислоты является наиболее удобным препаративным синтезом указанного вещества. При реакции $C_6H_5N_2CO_2K$ с $SbCl_3$ в ацетоне дифенилстибиновая кислота также, повидимому, образуется из фенилдихлорстибина и соли Мэя.

Как показал Брукер [4], комплекс $C_6H_5SbCl_2\cdot C_6H_5N_2Cl$ распадается в ацетоне самопроизвольно. В связи с этим можно понять то обстоятельство, что из ацетонного раствора нами выделена дифенилстибиновая кислота даже при проведении реакции и обработке реакционной смеси при комнатной температуре.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 1. Взаимодействие фенилазокарбоновокислого калия с треххлористой сурьмой в этилацетате

10 г фенилазокарбоновокислого калия (получение см. [5, 6]) в течение 20 мин. присыпаны при перемешивании к раствору 17,7 г треххлористой сурьмы (50%-ный избыток) в 120 мл этилацетата, нагретому до 60—70°. Перемешивание продолжалось еще 30 мин. Выпавший неорганический осадок (8 г) отфильтрован, промыт этилацетатом. Промывная жидкость соединена с фильтратом, этилацетат отогнан в вакууме при 30—35°. Оставшаяся вязкая масса дважды промыта 5 *N* холодной соляной кислотой (30 и 15 мл) для удаления неорганических соединений сурьмы. К промытому остатку добавлен пятикратный объем 96%-ного спирта. Спиртовый раствор влит тонкой струей при перемешивании в избыток 5%-ного аммиака, смешанного с большим количеством льда. Выпавший при этом желтоватый осадок отфильтрован, промыт спиртом и эфиром. Выход $(C_6H_5)_2SbOOH\cdot Sb_2O_3$ 4,1 г (26,3% от теории).

Анализ на сурьму, как и во всех последующих опытах, производился путем разрушения навески вещества концентрированной серной кислотой

* Продукты, указанные в прямых скобках, не идентифицировались.

** При синтезе дифенилстибиновой кислоты как через арилазокарбоновые соли, так и через двойные диазониевые соли она образуется в виде комплекса с окисью сурьмы $(C_6H_5)_2SbOOH\cdot Sb_2O_3$.

и перманганатом, обесцвечивания полученной смеси соляной кислотой, восстановлением образовавшейся пятивалентной сурьмы в трехвалентную при помощи иодистого калия и титрованием выделившегося иода 0,1 *N* раствором гипосульфита натрия [7, 8].

Найдено %: Sb 60,73
$(C_6H_5)_2SbOOH \cdot Sb_2O_3$. Вычислено %: Sb 60,85

При пропускании сероводорода в солянокислый раствор полученного вещества образуется оранжевый осадок сернистой сурьмы, в то время как заведомая чистая дифенилстибиновая кислота в этих условиях дает белый осадок. При сливании солянокислого раствора полученного вещества с раствором пиридина в соляной кислоте выпадает комплекс дифенилтрихлорстибина и пиридина, который плавится при 263—264° с разложением. Литературные данные: Пфейфер, Шмидт [8], т. пл. 265°.

При растворении $(C_6H_5)_2SbOOH \cdot Sb_2O_3$ в горячей 5 *N* соляной кислоте получен дифенилтрихлорстибин с т. пл. 175,5—176°. Литературные данные: Морган, Миклетвайт [9], т. пл. 176°; Шмидт [10], т. пл. 175°; Брукер [4], т. пл. 171—172°.

Найдено %: C 37,78; H 3,12
$(C_6H_5)_2SbCl_3$. Вычислено %: C 37,70; H 2,64

Если при обработке реакционной смеси не отгонять этилацетат, а испарить его при комнатной температуре, то получается «аномальная двойная соль» (16% от теории) и фенилстибиноксид (27% от теории).

### 2. Взаимодействие фенилазокарбоновокислого калия с треххлористой сурьмой в ацетоне

10 г фенилазокарбоновокислого калия в течение 20 мин. присыпаны к раствору 17,7 г треххлористой сурьмы (50%-ный избыток) в 120 мл ацетона при перемешивании, которое продолжалось еще 30 мин. Выпавший неорганический осадок (1) отфильтрован, промыт ацетоном. Из фильтрата растворитель испарен при комнатной температуре. Оставшаяся вязкая масса дважды промыта 5*N* соляной кислотой. К промытому остатку прибавлен пятикратный объем 96%-ного спирта, раствор охлажден снегом с солью. Образуется порошкообразный осадок фиолетового цвета. Вещество разлагается порошком меди в ацетоне, не имеет определенной точки плавления.

Найдено %: Sb 56,40
$C_6H_5N_2Cl \cdot Sb_2O_3$. Вычислено %: Sb 56,50

Выход «аномальной» двойной соли 3,5 г (15,2% от теории). Спиртовой фильтрат влит в избыток 5%-ного аммиака, смешанного с большим количеством льда. Выпавший желтый осадок дважды промыт спиртом и многократно эфиром. Выход $(C_6H_5)_2SbOOH \cdot Sb_2O_3$ 5 г (32% от теории).

Найдено %: Sb 60,56
$(C_6H_5)_2SbO_2H \cdot Sb_2O_3$. Вычислено %: Sb 60,85

Полученное вещество переведено в дифенилтрихлористибин; т. пл. 174—175°. Литературные данные: Шмидт [10], т. пл. 175°.

Из эфира, применявшегося для промывания $(C_6H_5)_2SbO_2H \cdot Sb_2O_3$, выделено 0,25 г дифенилстибиноксида (1,6% от теории), который был идентифицирован в виде дифенилстибинацетата; т. пл. 132°. Литературные данные: Шмидт [10], т. пл. 132°; Талалаева [11], т. пл. 133°.

### 3. Взаимодействие фенилазокарбоновокислого калия с треххлористой сурьмой в толуоле

4 г фенилазокарбоновокислого калия в течение 20 мин. присыпаны при комнатной температуре к раствору 15,6 г треххлористой сурьмы (трехкратный избыток) в 120 мл толуола при перемешивании, которое продолжалось еще 20 мин. Реакционная масса загустела. Осадок отфильтрован, хорошо промыт холодной 5 *N* соляной кислотой и затем спиртом. Полученное вещество плавится при 82—83°, что соответствует соли Мэя.

Найдено %: N 7,46
$C_6H_5N_2SbCl_4$. Вычислено %: N 7,60

Выход соли Мэя 3,5 г (45% от теории). Сурьмяноорганических соединений в этом опыте не образуется.

### 4. Взаимодействие *p*-толилазокарбоновокислого калия с треххлористой сурьмой

10 г *p*-толилазокарбоновокислого калия в течение 20 мин. присыпаны при комнатной температуре к раствору 17 г треххлористой сурьмы (50%-ный избыток) в 120 мл этилацетата при перемешивании, которое продолжалось еще 30 мин. Неорганический осадок (6,5 г) отфильтрован, а фильтрат испарен при комнатной температуре. Дальнейшая обработка, как в опыте 2. Из спирта выделено 1,7 г (11,5% от теории) *p*-толилстибиновой кислоты в виде оксихлорида.

Найдено %: Sb 40,21
$CH_3C_6H_4SbOCl_2$. Вычислено %: Sb 40,58

*p*-$CH_3C_6H_4SbOCl_2$ — порошкообразное вещество, нерастворимое в органических растворителях, исключая ледяную уксусную кислоту; образует комплекс с пиридином. Из аммиачного раствора получено 4,9 г (44% от теории) *p*-толилстибиноксида

Найдено %: Sb 53,3
$CH_3C_6H_4SbO$. Вычислено %: Sb 53,21

### 5. Взаимодействие *p*-нитрофенилазокарбоновокислого калия с треххлористой сурьмой

10 г *p*-нитрофенилазокарбоновокислого калия (получение см. [12]) в течение 20 мин. присыпаны при комнатной температуре к раствору 14,7 г (50%-ный избыток) треххлористой сурьмы в 120 мл этилацетата при перемешивании, которое продолжалось еще 30 мин. Неорганический осадок (5,7 г) отфильтрован, а фильтрат по испарении этилацетата обработан, как в опыте 2. Из спирта выпал осадок (2,5 г), не содержащий сурьмы (ближе не исследовался). При вливании спиртового раствора в аммиак получено 6,8 г (50,7% от теории) *p*-нитрофенилстибиновой кислоты:

Найдено %: Sb 38,98
$O_2NC_6H_4SbO_3H_2$. Вычислено %: Sb 39,01

### 6. Взаимодействие *p*-бромфенилазокарбоновокислого калия с треххлористой сурьмой

5,3 г *p*-бромфенилазокарбоновокислого калия (получение см. [12]) в течение 15 мин. присыпаны при комнатной температуре к раствору 7,4 г треххлористой сурьмы (50%-ный избыток) в 120 мл этилацетата при пере-

мешивании, которое продолжалось еще 30 мин. Выпавший осадок (2,5 г) отфильтрован, промыт этилацетатом и холодной 5*N* соляной кислотой. Оставшееся после промывания соляной кислотой вещество (1,6 г) плавится с разложением при 112—113°; при добавлении порошка меди в ацетоне разлагается с выделением азота. Вещество представлет собой двойную соль хлористого *p*-бромфенилдиазония и $SbCl_3$. Выход 1,6 г (18% от теории). Литературные данные: Несмеянов [13], т. пл. 113°.

Обработка этилацетатного фильтрата проводилась, как в опыте 2. Из спирта выпал осадок (0,85 г), разлагающийся порошком меди в ацетоне, но не имеющий точки плавления, характерной для двойной соли *p*-бромфенилдиазония и $SbCl_3$ (ближе не исследовался). При вливании спиртового раствора в аммиак получено 3,5 г *p*-бромфенилстибиновой кислоты (53,8% от теории).

Найдено %: Sb 36,48
$BrC_6H_4SbO(OH)_2$. Вычислено %: Sb 36,59

Из эфирного раствора, полученного от промывания эфиром осадка из аммиака, выделен ди-*p*-бромфенилстибиноксид, идентифицированный в виде ди-*p*-бромфенилстибинацетата; т пл. 131—132°. Литературные данные: Несмеянов [13], т. пл. 131—132°; Блике [14], т. пл. 132°.

### 7. Взаимодействие β-нафтилазокарбоновокислого калия с треххлористой сурьмой

При реакции β-нафтилазокарбоновокислого калия (получен омылением этилового эфира β-нафтилазокарбоновой кислоты) с треххлористой сурьмой в условиях предыдущего опыта образуется β-нафтилстибиноксид с 90%-ным выходом. Вещество быстро диспропорционируется, вследствие чего даже после переосаждения анализ не дает удовлетворительных результатов.

Найдено %: Sb 48,17
$C_{10}H_7SbO$. Вычислено %: Sb 46,06

### 8. Взаимодействие фенилазокарбоновокислого калия с пятихлористой сурьмой

4 г фенилазокарбоновокислого калия в течение 20 мин. присыпаны при комнатной температуре к раствору 7,8 г пятихлористой сурьмы (25%-ный избыток) в 125 мл толуола при перемешивании. Реакционная смесь загустевает. Осадок отфильтрован, промыт толуолом, холодной 5 *N* соляной кислотой и спиртом. Полученная соль Мэя плавится при 82—83°. Заведомая соль Мэя плавится при 82—83°, смешанная проба депрессии не дает. Выход 6 г (76% от теории).

### 9. Взаимодействие фенилазокарбоновокислого калия с трехкратным избытком треххлористой сурьмы в ацетоне

При взаимодействии 3,5 г фенилазокарбоновокислого калия с 12,6 г треххлористой сурьмы в 125 мл ацетона в обычных условиях получено 3 г соли Мэя (45% от теории) и 0,5 г $(C_6H_5)_2SbOOH \cdot Sb_2O_3$ (9% от теории).

### 10. Реакция между фенилазокарбоновокислым калием и треххлористой сурьмой с добавлением соли Мэя

5 г фенилазокарбоновокислого калия в течение 15 мин. присыпаны при температуре 60—70° к раствору 8,8 г треххлористой сурьмы (50%-ный избыток) в 120 мл этилацетата при перемешивании. После этого прибав-

лено 12 г соли Мэя и реакционная смесь нагрета на водяной бане до 35—40° в течение 40 мин. Неорганический осадок и непрореагировавшая соль Мэя отфильтрованы. Фильтрат обработан, как в опыте 2. Из спирта какого-либо осадка не выпадает. При вливании спиртового раствора в аммиак получен комплекс $(C_6H_5)_2SbOOH \cdot Sb_2O_3$. Вес 2,9 г (37,5% от теории).

Найдено %: Sb 60,77
$(C_6H_5)_2SbO_2H \cdot Sb_2O_3$. Вычислено %: Sb 60,85

### 11. Получение двойной соли хлористого фенилдиазония и окиси сурьмы («аномальной» двойной соли)

0,5 г заведомой соли Мэя растворено в 50 мл ацетона и в раствор прибавлено 3 мл воды. Выпадает белый порошкообразный осадок, который разлагается порошком меди в ацетоне, но не плавится при нагревании до 185° (заведомая соль Мэя плавится при 82—83°).

### 12. Получение дифенилстибиновой кислоты методом двойных диазониевых солей

10 г соли Мэя разложено 2,5 г цинковой пыли в 50 мл этилацетата, предварительно нагретого до 60°. Неорганический осадок отфильтрован; к фильтрату, нагретому до 60°, добавлено 5 г соли Мэя. Происходит бурная реакция; вся соль Мэя растворяется в 10—15 мин. Раствор нагревался в течение 30 мин. на водяной бане при температуре 30—35°. Растворитель испарен; дальнейшая обработка проводилась, как в опыте 2. Из спирта выпала соль Мэя (2,2 г). Из аммиака выделено 4,2 комплекса дифенилстибиновой кислоты с трехокисью сурьмы (60,4% от теории).

Найдено %: Sb 60,46
$(C_6H_5)_2SbO_2H \cdot Sb_2O_3$. Вычислено %: Sb 60,85

## ВЫВОДЫ

1. Разработан метод синтеза ароматических сурьмяноорганических соединений через арилазокарбоновые соли.
2. Предложен механизм протекающих реакций.
3. Найдено, что арилазокарбоновые соли при действии на них треххлористой или пятихлористой сурьмы способны превращаться в соли арилдиазониев.
4. Предложен удобный препаративный метод получения трудно доступной дифенилстибиновой кислоты при разложении цинком двойной соли хлористого фенилдиазония и треххлористой сурьмы.

Поступило
15.VI.1951

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Несмеянов и О. А. Реутов, Изв. АН СССР, ОХН 4, 316 (1948).
2. А. Н. Несмеянов, К. А. Кочешков, там же, 6, 416 (1944).
3. H. Bart, Герм. пат. 250264; H. Schmidt, Lieb. Ann. 421, 144 (1920); герм. пат. 254421; H. Bart, Lieb. Ann. 429, 55 (1922).
4. А. В. Брукер, ЖОХ 6, 1823 (1936).
5. А. Н. Несмеянов, О. А. Реутов, Ученые записки МГУ 132, 125 (1950).
6. I. Thiele, Ber. 28, 2600 (1896).
7. Macallum, J. Soc. Chem. Ind. 42, 468T (1923); К. А. Кочешков и А. П. Сколдинов, Синтетические методы в области металлоорганических соединений сурьмы и висмута, Изд. АН СССР, 1947, стр. 123.

8. P. Pfeiffer, P. Schmidt, J. prakt. Chem. 152, 27 (1939).
9. G. Morgan, F. Micklethwait, J. Chem. Soc. 99, 2293 (1911).
10. H. Schmidt, Lieb. Ann. 429, 138 (1922).
11. Т. В. Талалаева, канд. диссертация, Москва, 1941.
12. A. Hantzsch, O. Schultze, Ber. 28, 2077 (1895).
13. А. Н. Несмеянов, ЖРФХО 61, 1393, 1407 (1929).
14. F. Blicke, U. Oakdale, J. Am. Chem. Soc. 55, 1200 (1933).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1952, № 1

В. М. РОДИОНОВ и Н. Г. ЯРЦЕВА

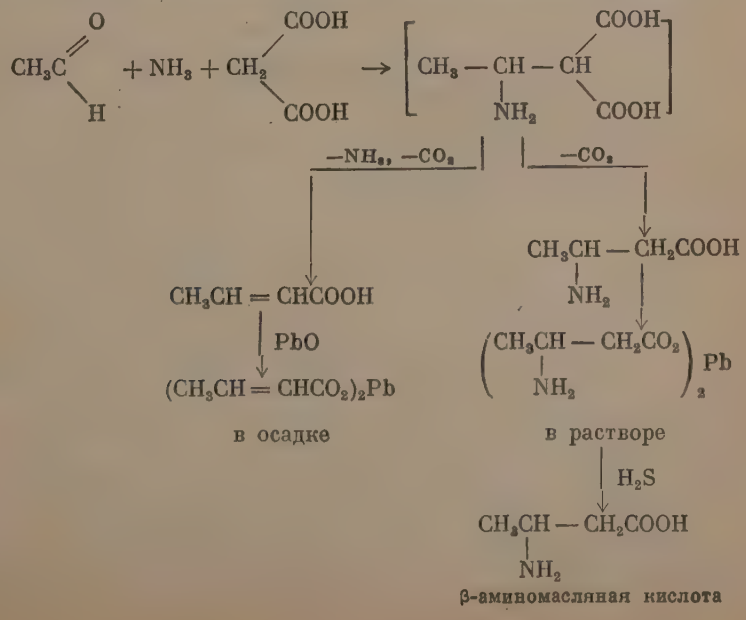
# ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ β-АМИНОКИСЛОТ

## СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ β-АМИНОМАСЛЯНОЙ КИСЛОТЫ

Хотя β-аминомасляная кислота давно известна [1, 2] и не мало исследователей получали как кислоту, так и ряд ее производных [3—8], однако до сих пор сведения об ее превращениях все еще довольно скудны. Между тем, эта кислота безусловно заслуживает внимания и глубокого всестороннего изучения как вещество, обладающее высокой физиологической активностью. Уже в литературных данных 1899 г. есть указания, что эта кислота оказывает влияние на сердечную деятельность и на дыхание [9, 10].

Опыты, проведенные по нашей просьбе Щепкиным, за что мы выражаем ему здесь нашу глубокую благодарность, с несомненностью подтвердили прежние наблюдения и ясно показали, что 0,1%-ный раствор β-аминомасляной кислоты при введении под кожу собаке вызывает сильное повышение кровяного давления и заметное учащение пульса, а более концентрированный раствор (1%-ный) приводит очень быстро к полной остановке сердечной деятельности. Весьма вероятно, что дальнейшее изучение превращений β-аминомасляной кислоты может привести к открытию новых физиологически активных препаратов, а может быть и лекарственных средств.

Отсутствие легко доступного метода получения β-аминомасляной кислоты было, несомненно, одним из препятствий, задерживавших изучение ее превращений. В наших исследованиях для получения этой кислоты мы воспользовались методом, давно разработанным в нашей лаборатории [11—14], и проводили синтез по нижеследующей схеме, выделяя искомую β-аминокислоту из реакционной смеси через свинцовую соль:



Однако вследствие очень хорошей растворимости β-аминомасляной кислоты в воде (1 г в 1 г воды), а также вследствие легкой летучести и большой склонности к полимеризации исходного ацетальдегида нам не удавалось получить выходов более 23%. Поэтому первоначальная методика была изменена следующим образом: 1) вместо смеси ацетальдегида с аммиаком в реакцию конденсации с малоновой кислотой брался заранее приготовленный альдегидаммиак; 2) реакция велась в присутствии катализатора (гидрокись диметилфениламмония) и 3) продукт конденсации непосредственно переводился в менее растворимое бензоильное производное, без предварительного выделения аминокислоты, в чистом виде. Это повысило выход до 36% (табл. 1)

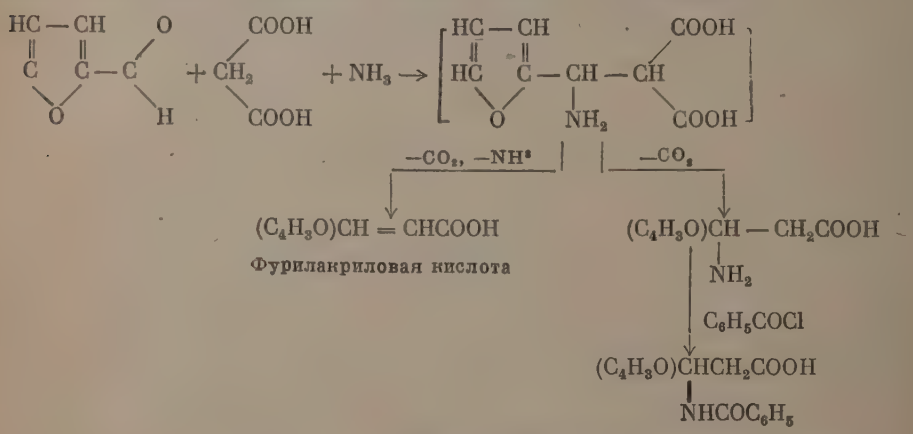
Таблица 1

| № опыта | Выходы в % | |
|---|---|---|
| | с катализатором | параллельно без катализатора |
| 1 | 17 | — |
| 2 | 17,97 | — |
| 3 | 22,5 | 14,4 |
| 4 | 18,73 | 13,7 |
| 5 | 26,7 | — |
| 6 | 36,4 | — |
| 7 | 34,8 | 14,26 |
| 8 | 36,1 | — |
| 9 | — | 15,01 (с этилатом натрия) |

Таблица 2

| № опыта | Выходы N-бензоил-β-аминофурилпропионовой кислоты в % | | Выход фурилакриловой кислоты в % | |
|---|---|---|---|---|
| | с катализатором | без катализатора | с катализатором | без катализатора |
| 1 | 11,48 | — | 6,2 | — |
| 2 | — | 7,4 | — | |
| 3 | 13,4 | — | 41,8 | |
| 4 | 9,4 | 5,3 | 34,8 | |

Так как наш катализатор всегда содержит некоторое количество этилата натрия, то один опыт был проведен с этилатом, но без катализатора, выход был значительно ниже. Для подтверждения влияния катализатора аналогично было проделано четыре опыта с фурфуролом:




В табл. 2 даны выходы полученных при этом N-бензоил-β-аминофурилпропионовой и фурилакриловой кислот.

Во всех опытах, проводившихся с катализатором, продукт конденсации менее осмолялся, кислоту легче было очищать и выход ее был больше.

Предположение получить гидролизом бензольного производного β-аминомасляную кислоту в свободном виде оказалось неудачным. Отщепление бензоильной группы не происходит ни при 6-часовом кипячении

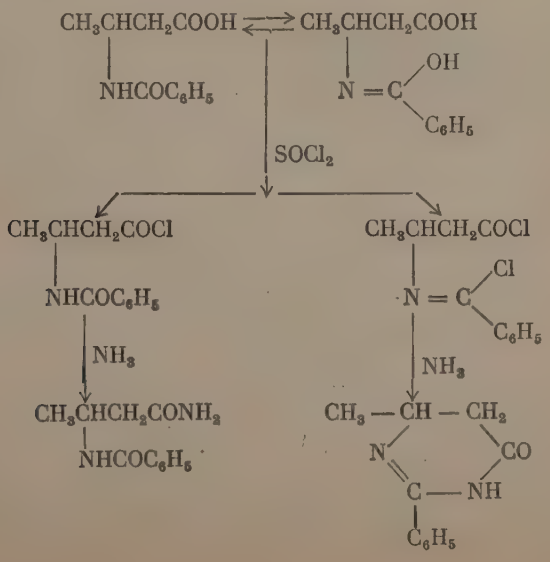
с 20-ной HCl, ни с 10%-ным KOH, ни с ледяной уксусной кислотой, содержащей HCl. β-Аминомасляная кислота, полученная через свинцовую соль, очень гигроскопична; ее точка плавления 186—187° с разложением. Определение точки плавления не может служить надежным критерием ее чистоты вследствие вышеуказанной гигроскопичности и разложения при нагревании. Этим объясняется различие точек плавления, приводимых рядом исследователей: 156° — Курциус и Гимлер; 187—188° — Фишер, Шейблер; 193—194° — Хейльброн.

Для проверки нашего препарата были приготовлены следующие производные β-аминомасляной кислоты: метилдигидроурацил [15], бензоильное производное (по Шоттен-Бауману с выходом 38,7%) и медная соль. Определение кристаллизационной воды в медной соли подтвердило наблюдение Кребсбаха [16], что она содержит две молекулы кристаллизационной воды, а не четыре, как это нашел Энгель [17].

Бензоильное производное, полученное, как указано выше, непосредственным бензоилированием продукта конденсации ацетальдегидаммиака с малоновой кислотой, плавилось при 153—154° (по литературным данным 155—155,5° [15]) и смешанная проба его с образцом, приготовленным бензоилированием чистой β-аминомасляной кислоты, не давала снижения точки плавления. Растворимость бензоильного производного была найдена равной 0,2459 в 100 г воды при 25° (по литературным данным — 0,2467 [16]). Во всех опытах получения бензоил-β-аминомасляной кислоты удавалось выделить с небольшим выходом и кротоновую кислоту ( ~ 8%).

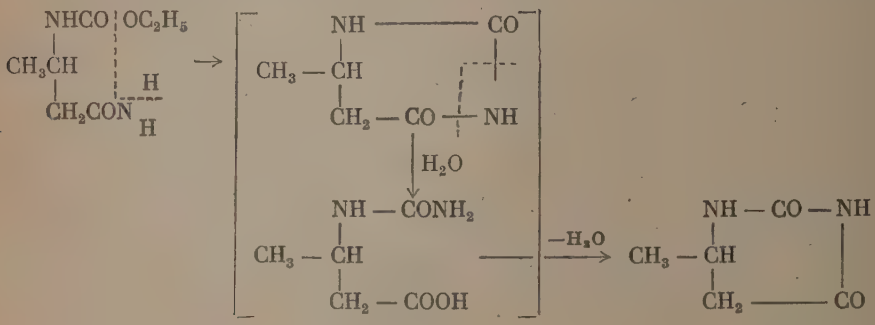
Кроме бензоильного производного, была также получена карбоэтокси-β-аминомасляная кислота. N-Бензоильное и N-карбоэтоксипроизводные при помощи хлористого тионила были переведены в соответствующие хлорангидриды, давшие при обработке аммиаком амиды N-бензоил и N-карбоэтокси-β-аминомасляной кислоты:

Реакция с бензоильным производным протекала гладко, и выходы после трех опытов стали постоянными: 82—83%. С карбоэтоксисоединением выход несколько меньше ( ~ 80%). При получении амида бензоил-β-аминомасляной кислоты всегда образуется и некоторое количество 4-метил-6-оксо-2-фенилтетрагидропиримидина:



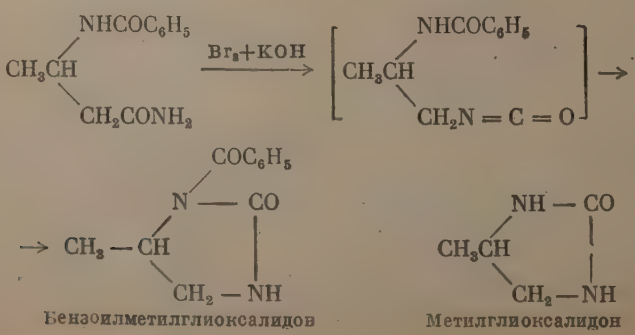
Выходы пиримидина зависят от количества взятого в реакцию хлористого тионила и от температуры реакции. При двух молях хлористого тионила на моль исходной аминокислоты и нагревании до 40—45° выходы пиримидина не превышали 20%, при нагревании до 80° выход был 57%. При пяти молях хлористого тионила и при 80—82° выход повысился до 70,6%.

Как показали работы Родионова и Зворыкиной [18], амиды β-алкил-(арил)-β-N-карбоэтоксиаминопропионовых кислот при щелочном гидролизе могут переходить в соответствующие β-уреидокислоты. При щелочном гидролизе амида карбоэтокси-β-аминомасляной кислоты была получена не искомая β-уреидомасляная кислота, а метилдигидроурацил. Очевидно, хорошо растворимая в воде β-уреидомасляная кислота не могла выпасть из раствора, как это наблюдалось в опытах с другими кислотами, а при концентрировании раствора произошло замыкание кольца с образованием метилдигидроурацила:



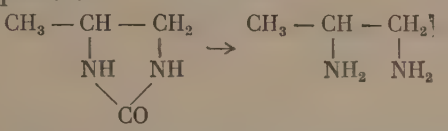
Легкое замыкание β-уреидомасляной кислоты наблюдалось нами и ранее при попытках получить эту кислоту, по Липпиху [19] и Ланге и Адикес [20], путем кипячения β-аминомасляной кислоты с мочевиной при пропускании в кипящий раствор тока воздуха для удаления аммиака (вместо азота, как это предлагал Липпих). Тогда как β-аминопеларгоновая кислота и β-фенил-β-аланин в этих условиях дали с хорошими выходами соответствующие β-уреидокислоты, β-уреидомасляная кислота не выпала, а при последующем упаривании раствора был получен метилдигидроурацил.

В настоящее время имеется уже несколько исследований, показавших, что амиды ацилированных β-аминокислот способны при взаимодействии с гипобромитом переходить в производные глиоксалидона [21—24]. Эта реакция с амидом бензоил-β-аминомасляной кислоты дала очень хорошо растворимый в воде и очень гигроскопичный продукт с т. пл. 86—89°. Анализы этого соединения дали повод предполагать, что при взаимодействии с гипобромитом образуется смесь метилглиоксалидона и бензоилметилглиоксалидона:

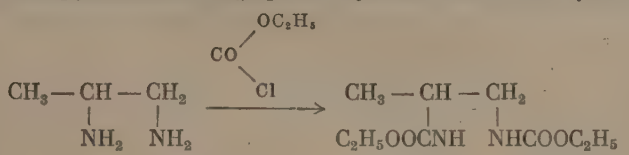


Так как работы Зворыкиной и Киселевой показали, что ацилглиоксалидоны (особенно бензольные производные) легко подвергаются гидролизу, то для получения чистого глиоксалидона вещество с т. пл. 86—89° было омылено щелочью. При этом была выделена бензойная кислота и получено очень гигроскопическое соединение с т. пл. 93,5—95°, не изменившейся при повторной перекристаллизации из хлороформа. Анализ его вполне соответствовал метилглиоксалидону. Таким образом, как и следовало ожидать, амид ацилированной β-аминомасляной кислоты реагирует с гипобромитом подобно другим, уже исследованным в этом отношении амидам β-аминокислот.

Малый выход глиоксалидона заставлял предполагать, что в условиях исследуемой реакции метилглиоксалидон легко гидролизуется далее, давая 1,2-диаминопропан:



Это положение вполне подтвердилось, и из продуктов реакции удалось при помощи хлоругольного эфира получить соответствующий диуретан:



## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 1. Получение β-аминомасляной кислоты

В конической колбочке на 250 мл смешивают при охлаждении 80 мл 98%-ного спирта, 0,1 мол. ацетальдегида, 0,1 мол. малоновой кислоты и спиртовый раствор аммиака, содержащий 0,11 мол. $NH_3$. Смесь нагревают с нисходящим холодильником на водяной бане до начала выделения пузырьков газа, что происходит обычно, когда температура бани достигнет 50—60°. Нагревание при этой температуре продолжают, пока выделение газа не ослабевает ( $\sim$ 2 час.). Затем температуру бани доводят до кипения и отгоняют спирт и следы аммиака и альдегида. Через 5 час. от начала реакции водяную баню меняют на масляную и нагревание продолжают еще 1 час при 120°.

Продукт реакции обрабатывают горячей водой, переносят в чашку и при помешивании и нагревании на сетке небольшими порциями добавляют PbO (с избытком в 20—25% от теории). Нагревают до прекращения выделения $NH_3$. Осадок отсасывают и на фильтре несколько раз промывают горячей водой. По охлаждении фильтруют и фильтрат осаждают $H_2S$. Удалив PbS, раствор упаривают на водяной бане до густого сиропа, добавляют несколько капель абсолютного спирта, эфира и затравку и оставляют в эксикаторе над $H_2SO_4$. Через два — три дня вся масса закристаллизовывается; ее растирают с абсолютным спиртом, отсасывают и на воронке промывают абсолютным спиртом. Кристаллы высушивают в эксикаторе над $H_2SO_4$. Температура плавления 176—179°. Для очистки перекристаллизовывают из воды. Точка плавления в запаянном капилляре 186—187°. Выходы не превышали 23%.

### 2. Получение бензоил-β-аминомасляной кислоты

а) Альдегидаммиак. Готовился по Гаттерману [25].

б) Катализатор (гидрокись диметилфениламмония). Готовился, как для получения β-аланина [26].

в) Бензоил-β-аминомасляная кислота. 10,4 г (0,1 мол.) малоновой кислоты в 30 мл 98%-ного спирта охлаждают в смеси льда с солью. В конической колбочке на 250 мл, также при охлаждении, смешивают 6,1 г альдегидаммиака с 30 мл спирта и оба раствора сливают вместе. Размешивают 10—15 мин. и добавляют 5 мл катализатора. Затем колбочку соединяют с нисходящим холодильником и нагревают реагирующую смесь на водяной бане до 50—60°. Приблизительно через 2 часа, когда выделение пузырьков газа прекратится, поднимают температуру в бане до кипения и отгоняют спирт с остатками альдегида и аммиака. Нагревание на сильно кипящей бане продолжают 3 часа, а затем еще греют на масляной бане до 120—130° 1 час.

Продукт конденсации — прозрачная желтая смола. При слабом подогревании ее растворяют в 40—50 мл разбавленной (1 : 1) HCl и по охлаждении 2 раза извлекают эфиром для удаления непредельной (кротоновой) кислоты*.

Водный слой нейтрализуют KOH (на конго) и по измерении его объема переносят в сосуд для бензоилирования, помещенный в бане с охладительной смесью. При размешивании и охлаждении добавляют раствор 18 г KOH в таком количестве воды, чтобы при сливании получился 10—12%-ный раствор щелочи. Когда температура реагирующей смеси достигнет + 5—+10°, в продолжение 1 часа по каплям прибавляют 14 г (0,1мол.) хлористого бензоила. Размешивание продолжается при охлаждении 1 час, а затем еще 2 часа при комнатной температуре. По окончании бензоилирования раствор 2 раза извлекают эфиром для удаления остатков хлористого бензоила и могущего здесь образоваться бензамида, после чего, при охлаждении и размешивании, осаждают раствор крепкой соляной кислотой. Бензоил-β-аминомасляная кислота выпадает в виде быстро кристаллизующегося масла. На другой день кристаллы отсасывают, промывают на фильтре водой и высушивают при 70—80°. Сухое вещество растирают с абсолютным эфиром, для удаления бензойной кислоты фильтруют и на фильтре еще промывают эфиром. Перекристаллизовывают из воды; т. пл. 153—154°. Выход 7—8 г, т. е. 30—36% от теории.

Найдено %: C 63,43; 63,44; H 6,38; 6,31; N 6,74; 6,72
$C_{11}H_{13}O_3N$. Вычислено %: C 63,76; H 6,28;. N 6,76

### 3. Выделение кротоновой кислоты

Эфирная вытяжка № 1 после промывания водой, высушивания $Na_2SO_4$ и удаления эфира давала масло, перегонявшееся в пределах 167—190°, которое при стоянии частично кристаллизовались. Тонкие игольчатые кристаллы высушивались на пористой тарелке; т. пл. 71—72°; т. кип. 186—189°.

Найдено %: C 55,22; 55,03; H 7,12; 7,21
$C_4H_6O_2$. Вычислено %: C 55,81; H 6,97

Фильтрат от кристаллов был еще раз расфракционирован. Главная фракция гналась в пределе 169—182°; $n^{14}$ 1,4439. Во всех опытах выход кротоновой кислоты не превышал 8%. Для переведения цис-формы в транс-форму жидкая форма 2 часа нагревалась до 180° и затем была перегнана. Главная фракция переходила при 185—188°. Погон закристаллизовался; т. пл. 70—72°.

### 4. Получение бензоил-β-аминофурилпропионовой кислоты

В колбочке на 250 мл смешивают при охлаждении 10 г фурфурола с 50 мл абсолютного эфира и раствор насыщают сухим $NH_3$. Затем при по-

* Эфирная вытяжка № 1.

мощи насоса удаляют по возможности весь эфир и оставшуюся полутвердую массу альдегидаммиака на холоду же смешивают с 15 мл абсолютного спирта и с охлажденным же раствором 10,8 г (0,1 мол.) малоновой кислоты в 35 мл абсолютного спирта. Добавляют 5 мл катализатора и хорошо размешивают. Через 10—15 мин. колбу соединяют с нисходящим холодильником и смесь нагревают в водяной бане. При 65—70° начинается выделение газа. Указанную температуру бани поддерживают, пока выделение пузырьков газа не ослабеет, а затем поднимают до 99—100°. Все нагревание длится около 5 час. Продукт реакции (темная смола)* обрабатывают 100 мл разбавленной (1 : 1) соляной кислотой и извлекают эфиром. Из эфирной вытяжки после обработки углем и удаления растворителя остается буро-красное вещество, дающее после повторного растворения в едком кали и переосаждения белый кристаллический порошок фурилакриловой кислоты с т. пл. 140—141°. Солянокислый раствор нейтрализуют едким кали и бензоилируют, для чего при охлаждении и перемешивании прибавляют раствор 18 г KOH в 80 мл воды (объем всей жидкости 140 мл) и в течение 1 часа при температуре + 5—+10° по каплям прибавляют 14 г хлористого бензоила. Размешивание продолжают еще 1 час. на холоду и 1 час при комнатной температуре. Продукт реакции извлекают эфиром и водный слой осаждают крепкой соляной кислотой. Выпадает кристаллический осадок бензоил- β-аминофурилпропионовой кислоты (белый в опытах с катализатором и серый — без катализатора). На другой день его отфильтровывают, промывают на фильтре водой, высушивают при 70—80° и сухой промывают эфиром для удаления примеси бензойной кислоты. Перекристаллизовывают из воды; т. пл. 179—180°. Выходы указаны выше.

### 5. Получение амида бензоил-β-аминомасляной кислоты и 4-метил-6-оксо-2-фенилтетрагидропиримидина

10 г бензоил-β-аминомасляной кислоты нагревались с хлористым тионилом (2 мол. $SOCl_2$ на 1 мол. кислоты) при 40—45° до прекращения выделения пузырьков газа. Остаток $SOCl_2$ удалялся в вакууме. Полученный хлорангидрид размешивался в 500 мл абсолютного эфира и при охлаждении льдом с солью в эфирную взвесь пропускался ток сухого $NH_3$ до насыщения. Затем осадок отсасывался, промывался горячей водой, 10%-ным KOH и снова водой, перекристаллизовывался из воды и высушивался при 70—80°.

Температура плавления амида бензоил-β-аминомасляной кислоты: 199—200°. Выход 8,2—8,34 г, т. е. 82—83% от теории.

Найдено %: C 64,88; 64,70; H 6,76; 6,82; N 13,60; 13,64
$C_{11}H_{14}O_2N_2$. Вычислено %: C 64,07; H 6,79; N 13,59

Из эфирного фильтрата по отгонке растворителя выпадал светложелтый 4-метил-6-оксо-2-фенилтетрагидропиримидин. После перекристаллизации из бензола он плавился при 119—120°. Выходы указаны выше.

Найдено %: N 14,58; 14,26
$C_{11}H_{12}N_2O$. Вычислено %: N 14,89

### 6. Получение амида карбоэтокси-β-аминомасляной кислоты и гидролиз его 5%-ным KOH

7 г β-аминомасляной кислоты растворены в 100 мл водного 11,5%-ного KOH (3 мол.). При взбалтывании и охлаждении ледяной водой добавлено 8,5 г хлоругольного эфира (1,1 мол. на 1 мол. аминокислоты). Оставлено

* В опытах без катализатора продукт почти черный, с катализатором — серы..

на сутки. Затем раствор подкислен до реакции на конго и извлечен эфиром. Остающееся по удалении эфира масло закристаллизовалось только после длительного стояния в эксикаторе. Очистка мажущихся кристаллов очень затруднительна. Поэтому без дальнейшей обработки карбоэтокси-β-аминомасляная кислота, которой было получено 6,7 г, была переведена в амид тем же путем, как описано выше (для амида бензоил-β-аминомасляной кислоты). После перекристаллизации из бензола амид карбоэтокси-β-аминомасляной кислоты плавился при 138—140°. Выход (5 г) 87%.

Найдено %: N 16,51; 16,43
Вычислено %: N 16,09

0,5 г этого амида кипятилось на сетке полчаса с 5 мл КОН. Раствор подкислен HCl. Ожидавшаяся β-уреидомасляная кислота не выпала. Упарено досуха и извлечено абсолютным спиртом. Профильтровано и раствор упарен до сиропа. Оставлено в эксикаторе до кристаллизации. Кристаллы высушены на пористой тарелке; т. пл. 212—216°. После перекристаллизации из спирта — 216—218°. Смешанная проба с образцом метилдигидроурацила, полученным по Э. Фишеру и Редеру [15], не дала депрессии при плавлении.

### 7. Действие гипобромита на амид бензоил-β-аминомасляной кислоты

Получение метилглиоксалидона
Исходные вещества

| | |
|---|---|
| Амид бензоил-β-аминомасляной кислоты | 5,15 г (0,025 мол.) |
| Бром | 8 г (2,35 мл) |
| КОН | 11,2 г |
| Вода | 11,5 мл |

В охлажденный до —10° раствор КОН при помешивании прикапывался бром. Затем в светложелтый раствор гипобромита небольшими порциями вносился амид. Температура внутри смеси была 0—+2°. Сначала амид растворялся легко, но под конец жидкость становилась непрозрачной. По прибавлении всего амида (2—3 часа) колба с реагирующей смесью погружалась в нагретую до 80° водяную баню. Как только внутри смеси температура доходила до 40—55°, наблюдалось энергичное выделение газа и раствор обесцвечивался. В этот момент колба вынималась из бани, но температура смеси продолжала подниматься и доходила до 65—68°. Когда при новом погружении в баню с температурой 80° и повторном вынимании скачка температуры более не происходило, смесь еще 10 мин. нагревали до 60°, после чего охлаждали. Выпадал осадок непрореагировавшего амида (около 0,4 г). Фильтрат после удаления амида осаждался соляной кислотой (1 : 2). Выпадала бензойная кислота в количестве около 76% от теории. Так как остальные продукты реакции хорошо растворимы в воде, то кислый фильтрат от бензойной кислоты пришлось упарить в вакууме досуха. Остаток давал реакцию на азот. Сухое вещество экстрагировалось хлороформом (вытяжка № 1), а затем при нагревании 99%-ным спиртом (вытяжка № 2).

Вытяжка № 1. После сушки $Na_2SO_4$ и отгонки эфира оставалась вазелиноподобная масса. Под микроскопом были видны пропитанные маслом кристаллы. При вторичном растворении в хлороформе удавалось получить очень немного (0,1—0,14 г) непрореагировавшего амида, который отфильтровывался, а фильтрат высушивался $Na_2SO_4$. По отгонке растворителя было получено очень гигроскопическое, светложелтое вещество, превращавшееся в порошок при высушивании в эксикаторе над $P_2O_5$; т. пл. 86—89°. Анализ показал, что это смесь метилглиоксалидона

с бензоилметилглиоксалидоном. Количество выделенной бензойной кислоты также указывало на неполное отщепление бензоильной группы.

Для получения чистого глиоксалидона вещество с т. пл. 86—89° (~1,82—1,93 г) нагревалось 2 часа с обратным холодильником на водяной бане с 30 мл 20%-ного KOH. Выпадало красноватое масло. При подкислении и повторном взбалтывании с эфиром в эфир переходила бензойная кислота. По отделении эфирного слоя водный раствор упаривался досуха и сухой остаток извлекался хлороформом. По высушивании над $Na_2SO_4$ и удалении растворителя было получено вещество с т. пл. 93—95°. Анализ его соответствовал метилглиоксалидону:

| | | | |
|---|---|---|---|
| | Найдено %: | C 47,81; 48,06; | H 8,0; 7,96; N 28,19; 28,15 |
| $C_4H_8ON_2$. | Вычислено %: | C 48,0; | H 8,0; N 28,0 |

Вытяжка № 2. После отгонки спирта была получена буро-красноватая густая смола. Для удаления остатков глиоксалидона она растиралась с хлороформом; хлороформ сливался, остаток растворялся в 20%-ном KOH. Раствор смешивался на холоду с хлоругольным эфиром. Через сутки верхний слой образовавшегося масла закристаллизовался. Кристаллы были выложены на пористую пластинку, а затем очищены повторным растворением в эфире и осаждением петролейным эфиром. Анализ показал, что это диуретан пропилендиамина; его собрано 1,39 г; т. пл. 69—71°.

| | | | |
|---|---|---|---|
| | Найдено %: | C 49,85; 49,78; | H 7,91; 8,05; N 12,34; 12,36 |
| $C_9H_{18}O_4N_2$. | Вычислено %: | C 49,54; | H 8,25; N 12,84 |

Как и следовало ожидать, в условиях реакции с гипобромитом и последующей обработки глиоксалидон гидролизуется с образованием пропилендиамина.

## ВЫВОДЫ

1. При конденсации малоновой кислоты с ацетальдегидаммиаком удается повысить выход β-аминомасляной кислоты, выделяемой в виде бензоильного производного, до 36%, если применять катализатор (гидроокись диметилфениламмония).

2. Отщепление бензоильной группы от бензоил-β-аминомасляной кислоты не происходит ни при 6-часовом кипячении с 20%-ной HCl, ни с 10%-ным KOH, ни с ледяной уксусной, содержащей HCl.

3. Подобно другим, ранее изученным β-аминокислотам, при получении амида бензоил-β-аминомасляной кислоты образуется попутно и соответствующий метилфенилтетрагидропиримидин. Выход последнего зависит от количества хлористого тионила, взятого в реакцию получения хлорангидрида, и от температуры, при которой проводилась реакция.

4. При действии гипобромита амид бензоил-β-аминомасляной кислоты дает метилглиоксалидон. В условиях этой реакции и последующей обработки последний частично гидролизуется, переходя в пропилендиамин.

Химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева

Поступило
13.VII.1951

## ЛИТЕРАТУРА

1. Engel, Ber. 21, 523 (1888); C. r. 106, 1677 (1888).
2. Balbiano, Gaz. chim. It. 10, 139 (1880); Ber. 13, 312 (1880).
3. Weidel, Roitner, M. 17, 186 (1896).
4. E. Fischer, Ber. 34, 343, 3751 (1901).
5. T. Curtius, J. prakt. Chem. (2) 70, 209 (1904).
6. E. Fischer, H. Scheibler, Ann. 383, 337 (1911).
7. H. Scheibler, Ber. 45, 2278 (1912).

8. Skita, Wulff, Ann. **453**, 206 (1927).
9. Sienberg, Z. klin. Med. **38**, 78 (1899).
10. K. Morsch, M. **60**, 50 (1932).
11. В. М. Родионов и Е. И. Малевинская, Ber. **59**, 2952 (1928).
12. В. М. Родионов, А. М. Федорова, Arch. der Pharm., 1933, стр. 287; Ber. **60**, 804 (1927).
13. В. М. Родионов и В. К. Зворыкина. Изв. АН СССР, ОХН **3**, 216 (1943).
14. В. М. Родионов и В. В. Киселева. ЖОХ **18**, 1913 (1948).
15. E. Fischer, Röder, Ber. **34**, 3751 (1901).
16. Кребсбах, Диссертация, Москва, 1 МГУ, Мед. фак., 1906.
17. Engel, Bull. de la Soc. Chim. de France **50**, 102 (1888).
18. В. М. Родионов и В. К. Зворыкина, ДАН **45**, № 6, 853 (1949).
19. F. Lippich, Ber. **41**, 2958, 2974 (1908).
20. K. Lange, F. Adickes, Z. physiol. Chem. **269**, 263 (1941).
21. P. Karrer, A. Schlosser, Helv. **6**, 411 (1932).
22. С. И. Каневская, J. prakt. Chem. (2) **132**, 355 (1932).
23. В. К. Зворыкина, Диссертация, Москва, 1944.
24. В. М. Родионов и В. В. Киселева, ЖОХ **18**, 1905 (1948).
25. Л. Гаттерман, Т. Виланд, Практические работы по органической химии, Госхимиздат, 1948, стр. 245.
26. В. М. Родионов и Н. Г. Ярцева, Изв. АН СССР, ОХН **2**, 251 (1948).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1952, № 1

В. М. РОДИОНОВ и Б. И. КУРТЕВ

# СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИСТИКА β-(β-НАФТИЛ)-β-АМИНОПРОПИОНОВОЙ КИСЛОТЫ И НЕКОТОРЫХ ЕЕ ПРОИЗВОДНЫХ

## СООБЩЕНИЕ 1

В прежних работах нашей лаборатории было установлено, что альдегиды ароматического и алифатического рядов в присутствии аммиака легко вступают во взаимодействие с малоновой кислотой. Реакция протекает главным образом в двух направлениях: происходит образование β-аминокислоты и возникают побочно производные акриловой кислоты. Результат этого взаимодействия можно представить следующей схемой:

$$R(Ar)CHO + NH_3 + CH_2(COOH)_2 \rightarrow R(Ar)CH(NH_2) - CH_2COOH + H_2O + CO_2 \quad (I)$$

и

$$R(Ar)CHO + CH_2(COOH)_2 \rightarrow R(Ar)CH = CHCOOH + H_2O + CO_2. \quad (II)$$

Суммарный выход обоих легко разделяемых веществ около 80%. На долю β-аминокислоты приходится от 35 до 50%. Первые попытки распространить эту реакцию на α-нафтальдегид приводили к заключению, что в этом случае значительно легче образуется нафтилакриловая кислота, а выход β-(α-нафтил)-β-аминопропионовой кислоты незначителен [1]. Однако в дальнейших опытах удалось показать, что β-нафтальдегид дает β-аминокислоту этого ряда с выходом около 60%, а в последнее время Кравченко [2], несколько изменив условия конденсации α-нафтальдегида с малоновой кислотой, получил рекордный выход β-(α-нафтил)-β-аланина (более 70%)

Для получения β-нафтил-β-аминопропионовой кислоты пришлось разработать способ получения β-нафтальдегида. Это соединение впервые было приготовлено в 1873 г. Баттершалем [3] сухой перегонкой Са-солей β-нафтойной и муравьиной кислот. Лучший выход (50%) был получен Чичибабиным [4] при обработке β-нафтилмагнийбромида ортомуравьиным эфиром. При замене бромнафталина иоднафталином Петер Са увеличил выход β-нафтальдегида до 70%. Некоторое препаративное значение имеет способ, основанный на ω-бромировании β-метилнафталина с последующей обработкой бромопроизводного гексаметилентетрамином [6].

Очень хорошие выходы (до 95%) могут быть получены также при применении метода Стефена путем восстановления β-нафтонитрила с последующим гидролизом [7]:

$$C_{10}H_7CN \xrightarrow[\text{эфир}]{SnCl_2} C_{10}H_7CCl = NH \xrightarrow{H_2O} C_{10}H_7CHO.$$

Довольно высокий выход (~75—80%) получается и восстановлением хлорангидрида β-нафтойной кислоты по Розенмунду [8]. Все эти методы, несмотря на хорошие выходы, многостадийны и представляют большое

затруднение. Поэтому была сделана попытка получить β-нафтальдегид при помощи окисления β-метилнафталина двуокисью селена. Окисление метильных групп ароматических соединений до альдегидных было неоднократно использовано с большим успехом [9].

Первые опыты по получению β-нафтальдегида по этому способу были уже описаны [9]. Выход альдегида составлял всего 34% от теории, считая на вошедший в реакцию β-метилнафталин. Нам удалось почти удвоить выход β-нафтальдегида, применяя для окисления смесь из нафталина и метилнафталина ($1^1/_2$:1). Сначала реакция проводилась при механическом перемешивании, а затем было найдено, что процесс можно проводить с таким же успехом, прибавляя двуокись селена в нагретую до 220° смесь нафталина и β-метилнафталина. Этот способ получения β-нафтальдегида при легкодоступном β-метилнафталине является препаративно наиболее пригодным. Получаемый продукт плавился при 60,5—61,5° и был применен нами для синтеза соответствующей β-нафтил-β-аминопропионовой кислоты, а также для β-нафтилиденметиламина, β-нафтилакриловой кислоты и ее эфира и β-нафтилиденмалоновой кислоты (см. Экспериментальную часть).

β-(β-нафтил)-β-аланин $C_{10}H_7CH(NH_2)CH_2COOH$ получался сначала по Родионову. Выход (в 16,5%) оказался очень невысоким и потому было испытано два видоизменения основного способа, а именно — по Джонсону [10] и по Родионову — Кравченко [2]. По Джонсону вместо спиртового аммиака применяют уксуснокислый аммоний, а по Кравченко — вместо спирта и аммиака берется смесь уксуснокислого аммония и ледяной уксусной кислоты. При способе Джонсона выход β-нафтил-β-аланина поднялся до 65%, а по видоизменению Кравченко — Родионова, оказавшемуся наиболее пригодным для альдегидов нафталинового ряда, выход дошел до 69% от теории.

При применении способа Джонсона остаток после выделения аминокислоты не исследовался. В остальных опытах, проведенных по Кравченко, остаток являлся почти чистой β-(β-нафтил)-акриловой кислотой. Образования β-нафтилиденмалоновой кислоты при этом методе не было обнаружено. Результаты опытов даны в табл. 1.

Таблица 1

| Способ получения | β-(β-Нафтил)-аланин в % | β-(β-Нафтил)-акриловая кислота в % | β-нафтил-иденмалоновая кислота в % |
|---|---|---|---|
| а) По основному способу | 16 | 27 | 17 |
| б) По Джонсону | 65 | Ненасыщенные кислоты не исследовались | |
| в) По видоизменению Родионова — Кравченко | 69 | 19 | Не обнаружена |
| г) В большом количестве ледяной уксусной кислоты | 58,5 | 31 | Не обнаружена |

Для характеристики β-(β-нафтил)-β-аланина были получены некоторые его производные: 1) метиловый эфир — нагреванием свободной β-аминокислоты с метиловым спиртом в присутствии серной кислоты; 2) амид кислоты — взаимодействием метилового эфира с аммиаком при комнатной

температуре при стоянии в течение месяца; 3) N-бензоил-β-нафталанин; 4) N-ацетил-β-нафтилаланин и его амид и анилид и 5) N-метил-β-нафтил--β-аланин. Выходы и температура плавления этих веществ даны в табл. 2.

Таблица 2

| Формула и название | Выход в % | Т. пл. чистого препарата в °С |
|---|---|---|
| β-$C_{10}H_7CH(NH_2)CH_2COOCH_3$<br>Метиловый эфир β-нафтил-β-аланина | 87,5 | 94—95 |
| β-$C_{10}H_7CH(NH_2)CH_2CONH_2$<br>Амид β-нафтил-β-аланина | 64,5 | 143,5—144,5 |
| β-$C_{10}H_7CH(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)CH_2COOH$<br>β-Нафтил-β-(N-бензоил)-аланин | 90,5 | 209—210 |
| β-$C_{10}H_7CH(NH\cdot COCH_3)CH_2COOH$<br>β-Нафтил-β-(N-ацетил)-аланин | 77 | 177,5—178,5 |
| β-$C_{10}H_7CH(NHCOCH_3)CH_2CONH_2$<br>Амид β-нафтил-β-(N-ацетил)-аланина | ~80% | 230—231 |
| β-$C_{10}H_7CH(NH\cdot COCH_3)CH_2CONH\cdot C_6H_5$<br>Анилид β-нафтил-β-(N-ацетил)-аланина | — | 296—237 |
| β-$C_{10}H_7CH(NHCH_3)CH_2COOH$<br>β-Нафтил-β-(N-метил)-аланин | 49*<br>29,5** | 195—195,5 |

* Выход из β-нафтальдегида малоновой кислоты и уксуснокислого калия в присутствии ледяной уксусной кислоты.

** Выход из β-нафтилиденметилаланина и малоновой кислоты (см. Экспериментальную часть).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**β-Нафтальдегид.** Смесь 56,8 г β-метилнафталина (т. кип. 235—236°) и 80 г нафталина нагревались на масляной бане до 220°. При этой температуре в смесь вносилось в течение 30—40 мин. небольшими порциями 44,4 г свежеактивированной двуокиси селена. После каждой прибавки смесь перемешивалась стеклянной палочкой, происходило бурное вскипание. Через 5 мин. после внесения последних граммов двуокиси селена реакционная масса начинала кипеть спокойно. Нагревание прекращалось, охлажденная смесь растворялась в эфире и отфильтровывалась от черного порошка селена. Осадок тщательно промывался эфиром. Основной фильтрат и промывные порции эфира смешивались с 150 мл раствора бисульфита и механически размешивались в течение 3 час.

При этой операции начинал быстро выпадать объемистый осадок бисульфитного соединения β-нафтальдегида. Через несколько часов сильно окрашенный эфирный раствор над осадком осторожно сливался; осадок вновь заливался эфиром, тщательно перемешивался и оставлялся стоять до полного отделения эфира. Последний вновь сливался; затем осадок, размешанный с новой порцией эфира, переводился на фильтр и промывался на фильтре эфиром до тех пор, пока промывные порции эфира не сделались совершенно бесцветными.

Полученное таким образом бисульфитное соединение альдегида, мелкие слабо розовоокрашенные чешуйки, вносилось при размешивании в горячий крепкий раствор соды. В виде темного масла выделялся нафтальдегид. Вся масса разбавлялась холодной водой и размешивалась. Быстро кристаллизующийся нафтальдегид отсасывался, промывался водой и сразу подвергался перегонке с водяным паром.

Совершенно бесцветный кристаллический β-нафтальдегид отсасывался и сушился при 50°. Выход 41,3 г, т. е. около 66% от теории; т. пл. 60,5—61,5°.

**β-Нафталиденметиламин.** К раствору 15,6 г β-нафтальдегида и 8,1 г солянокислого метиламина в 50 мл спирта при помешивании и охлаждении водой прибавляют по каплям раствор 6,2 г едкого кали в 40 мл спирта и 20 мл воды. Быстро начинается кристаллизация. Через 5—6 час. кристаллический осадок отсасывают и промывают спиртом и водой. Выход 11,4 г (около 67% от теории); т. пл. 81—82°. Из маточника прибавлением воды удается выделить еще 5,2 г сильно загрязненного продукта с т. пл. 66—74°.

Нафталиденметиламин хорошо кристаллизуется из бензина (т. кип. 115—135°). Блестящие чешуйки; т. кип. 80,6—81,6°.

Найдено %: N 8,28; 8,50
$C_{12}H_{14}N$. Вычислено %: N 8,28

β-Нафтилиденметиламин легко растворим в спирте, эфире, бензоле, $CCl_4$ и не растворим в воде. В разбавленной соляной кислоте на холоду легко растворим без изменения, но гидролизуется при нагревании.

Метиловый эфир β-(β-нафтил)-акриловой кислоты был приготовлен нагреванием нафтилакриловой кислоты (2 г) в метиловом спирте (20 мл) в присутствии серной кислоты (3 г). Выход около 2 г, т. е. 94% от теории, т. пл. 93—93,5° (после перекристаллизации из метилового спирта). Представляет собой блестящие чешуйки.

Найдено %: C 79,02; H 5,51
$C_{14}H_{12}O_2$. Вычислено %: C 79,25; H 5,70

### β-(β-Нафтил)-β-аланин

а) Получение по основному способу Родионова. Смесь 7,8 г β-нафтальдегида, 5,72 г малоновой кислоты и 13,4 мл 7%-ного раствора аммиака в абсолютном спирте нагревалась в колбе с прямым холодильником на водяной бане в течение 10 час. Сухой остаток в колбе весил ~12 г. Половина остатка растиралась в тонкий порошок и извлекалась в течение $1^1/_2$ час. 20 мл соляной кислоты (1 : 10) при механическом перемешивании. Нерастворимый остаток отсасывался и промывался разбавленной соляной кислотой. Кислый фильтрат несколько упаривался на водяной бане, охлаждался, многократно извлекался эфиром и затем нейтрализовался уксуснокислым натрием. Выпадающий осадок после 10—12-часового стояния отсасывался, промывался водой, спиртом, эфиром и сушился при 70—80°; т. пл. 215—216° (с разложением), Выход 0,85 г, т. е. только 16% от теории. Температура плавления повышается

при перекристаллизации из водного метилового спирта до 220—221° (с разложением).

Найдено %: C 72,11; 72,08; H 6,05; 5,95; N 6,91; 6,92
$C_{13}H_{13}O_2N$. Вычислено %: C 72,54; H 6,09; N 6,51

Осадок — бесцветные толстые пластинки, почти не растворимы на холоду в воде, метаноле и этаноле. Не растворяются в ацетоне, бензоле и эфире. Хорошо растворимы в ледяной уксусной кислоте. Не изменяются при длительном кипячении ни со щелочью (10%), ни с концентрированной соляной кислотой. Исследование нерастворимого в соляной кислоте осадка показало, что он в основном состоит из β-нафтилиденмалоновой кислоты (выделено 1,02 г) и β-(β-нафтил)-акриловой кислоты (1,31 г).

б) Получение по видоизменению Джонсона. 15,6 г β-нафтальдегида, 10,4 г малоновой кислоты, 10 г уксуснокислого аммония и 25 мл спирта нагревались 10—11 час. на кипящей водяной бане. Смесь сначала быстро растворилась, затем началось бурное выделение газа и через 5—6 мин. выпадал объемистый осадок. Для выделения β-нафтил-β-аланина к реакционной массе прибавлялись при постоянном перемешивании 60 мл разбавленной соляной кислоты (1 : 5). После 10-минутного нагревания до 70—80° выпавший осадок отсасывался, промывался на фильтре 3 раза теплой соляной кислотой (1 : 5) и затем водой. Кислый фильтрат с промывными водами извлекался 5—6 раз эфиром и нейтрализовался раствором уксуснокислого натрия. Выпавший объемистый осадок после продолжительного стояния отсасывался и промывался водой. Сырой продукт кипятился 2 часа с 100 мл спирта и горячим отсасывался. Осадок на фильтре промывался спиртом и эфиром и сушился при 70—80°. Выход β-(β-нафтил)-β-аланина 14 г, т. е. около 65% от теории. Нерастворимый в соляной кислоте остаток — сильно загрязненная нафтилакриловая кислота подробнее не исследовалась.

в) Получение по видоизменению Родионова—Кравченко. 6 г β-нафтальдегида, 5 г (25% избытка) малоновой кислоты, 12 г (~300% избытка) уксуснокислого аммония и 20 мл ледяной уксусной кислоты нагревались 10 час. на кипящей водяной бане. При 85° получилось полное растворение, сопровождаемое бурным выделением газа. Уже после часового кипения начал выделяться объемистый кристаллический осадок. После окончания реакции к смеси было прибавлено 50 мл воды и реакционная масса была тщательно размешана. Хорошо охлажденный осадок был отсосан и повторно извлечен водой. Объединенные водные экстракты были подкислены соляной кислотой (до реакции на конго) и упарены почти досуха на водной бане. Остаток был обработан вышеуказанным образом и дал 0,52 г β-(β-нафтил)-β-аланина.

Не растворившаяся в воде часть твердой реакционной массы извлекалась теплой соляной кислотой; солянокислый фильтрат экстрагировался многократно эфиром и затем упаривался досуха на водяной бане. Получено 6,81 г хлоргидрата аминокислоты (т. пл. 210—212° с разложением). Одна треть свежего хлоргидрата (2,27 г) была превращена в свободную β-аминокислоту. Для этой цели хлоргидрат растворялся в разбавленной кислоте, отфильтровывался от небольшого нерастворимого остатка, извлекался эфиром и осаждался обычным образом уксуснокислым натрием. После очистки кипячением со спиртом получено 1,73 очень чистого β-нафтил-β-аланина с т. пл. 217—218°. Таким образом, суммарный выход последнего равен 5,71 г, т. е. 69% от теории. Нерастворившийся после обработки соляной кислотой остаток реакционной массы оказался довольно чистой β-(β-нафтил)-акриловой кислотой с т. пл. 206—207°. Выход 1,46 г, т. е. около 19% от теории.

г) При проведении опыта в несколько других соотношениях составных частей, а именно со смесью: 7,8 г β-нафтальдегида (0,05 г), 5,72 г

малоновой кислоты (0,055 г-мол.), 5,78 г уксуснокислого аммония (0,075 г-мол.) и 20 мл ледяной уксусной кислоты при такой же обработке, как в опыте «в», было получено 5,59 г β-(β-нафтил)-β-аланина, т. е. 58,5% от теории, и 3,06 г β-(β-нафтил)-акриловой кислоты, т. е. около 31% от теории.

**Метиловый эфир β-(β-нафтил)-β-аланина.** 8,6 г β-аминокислоты, 80 мл метанола и 12 мг концентрированной серной кислоты нагревались 4 час. на водяной бане, затем отгонялись 50 мл метилового спирта. Остаток по охлаждении нейтрализовался содовым раствором. Выпавшее масло быстро закристаллизовывалось. Кристаллы были отсосаны, промыты водой и затем перекристаллизовывались из разбавленного метилового спирта. Выход 7,39 г, т. е. около 80% от теории. Температура плавления перекристаллизованного из лигроина эфира 94—95°.

Найдено %: C 72,96; 73,19; H 6,66; 6,79; N 6,20; 6,16
$C_{14}H_{15}O_2N$. Вычислено %: C 73,74; H 6,60 N 6,11

Метиловый эфир — крупные, блестящие призмы из лигроина; легко растворимы в спирте, эфире, бензоле, ацетоне и в разбавленных минеральных кислотах; в лигроине на холоду — трудно растворим, при нагревании — лучше. Легко гидролизуется при кипячении со щелочью до соли β-аминокислоты. При многодневном стоянии с спиртовым раствором аммиака переходит в амид β-нафтил- β-аланина. Спиртовый раствор фильтровался от небольших загрязнений и после отгонки спирта дал ~65% не совсем чистого амида с т. пл. 142—143°. Перекристаллизация из воды повысила т. пл. до 143,5—144,5°. Анализ на азот показал, что полученное соединение не совсем однородно.

Найдено %: N 12,6; 12,41
$C_{13}H_{14}ON_2$. Вычислено %: N 13,08

**β-(β-Нафтил)-β-(N-бензоил)-аланин.** 6,45 г β-нафтил-β-аланина были растворены в 150 мл 4%-ного раствора едкого натра и к полученному раствору при охлаждении льдом и механическом перемешивании из капельной воронки постепенно прибавлены 4,2 мл хлористого бензоила. Полученный раствор был оставлен на ночь, затем отфильтрован от небольшой мути, извлечен 2 раза эфиром и подкислен соляной кислотой. Сразу выпавший осадок был отсосан по прошествии нескольких часов и промыт водой. Для удаления бензойной кислоты осадок был прокипячен с водой, отсосан, промыт горячей водой на фильтре и затем перекристаллизован из водного спирта. Выход 8,65 г, т. е. 90,3% от теории.

β-(β-Нафтил)-β-(N-бензоил)-аланин кристаллизуется в мелких, блестящих призмах (из водного спирта); т. пл. 209—210°. Не растворим в воде, эфире, бензоле и в минеральных кислотах. Легко растворяется в щелочах, ацетоне, в метиловом и этиловом спирте.

Найдено %: C 75,46; 75,35; H 5,34; 5,21; N 4,53; 4,33
$C_{20}H_{17}O_3N$. Вычислено %: C 75,22; H 5,37 N 4,39

β-(β-Нафтил)-β-(N-ацетил)-аланин. К раствору 10,75 г β-(β-нафтил)-β-аланина в 160 мл 10%-ного раствора едкого натра при охлаждении льдом и механическом перемешивании прибавлено из капельной воронки 15 мл уксусного ангидрида. Реакционная смесь оставлена на ночь, а затем подкислена соляной кислотой. Сразу выпавший объемистый осадок по прошествии нескольких часов отсасывался, промывался водой и сушился до постоянного веса. Выход 12,76 г; т. пл. 164—174°. После одной перекристаллизации из спирта ацетильное производное является совершенно чистым веществом и резко плавится при 177,5—178,5°; кри-

сталлизуется из спирта в блестящих бесцветных призмах. Легко растворяется в щелочах, ацетоне, в метиловом и этиловом спирте, трудно — в воде, эфире и бензоле. Выход перекристаллизованного продукта 10,16 г, т. е. 77% от теории.

Найдено %: N 5,46; 5,45
$C_{15}H_{15}O_3N$. Вычислено %: N 5,45

**Анилид и амид β-(β-нафтил)-β-(N-ацетил)-аланина.** Смесь 7,72 г тонкоизмельченного и высушенного в вакуум-эксикаторе β-(β-нафтил)-β-(N-ацетил)-аланина и 5 мл хлористого тионила нагревалась на водяной бане при 40—50° до прекращения выделения газов. Избыток хлористого тионила был отогнан в вакууме при 40—50°. Оставшийся в колбе остаток представлял красное, сильно тягучее масло, трудно растворимое в абсолютном эфире.

Анилид. Небольшое количество полученного хлорангидрида обрабатывалось небольшим избытком анилина в растворе эфира при комнатной температуре. Полученный порошкообразный осадок отсасывался и извлекался последовательно разбавленной соляной кислотой и щелочью и, наконец, водой. После одной перекристаллизации из спирта получено 0,14 г вещества с т. пл. 236—237°. Дважды перекристаллизованный продукт плавился при 237—238°. Анилид кристаллизуется из спирта в бесцветных призмах; не растворим в воде, кислотах и щелочах, в эфире и бензоле; довольно трудно растворим в холодных метиловом и этиловом спиртах, ацетоне, легче — при нагревании.

Найдено %: N 8,75; 8,60
$C_{21}H_{20}O_2N_2$. Вычислено %: N 8,43

Амид. К основной массе хлорангидрида прибавлено 150 мл крепкого водного аммиака. Смесь энергично взбалтывалась в течение 30 мин., затем оставлена стоять на несколько часов, после чего выпавший осадок был отфильтрован и хорошо промыт щелочью и водой. Высушенный осадок был растерт и перекристаллизован из разбавленного спирта. Получено 5,66 г амида с т. пл. 225,5—227,5°. Повторной перекристаллизацией из смеси вода — спирт (5 : 1) была достигнута постоянная т. пл. 230—231°. Амид β-(β-нафтил)-β-(N-ацетил)-аланина кристаллизуется из водного спирта в блестящих длинных пластинках. В эфире и бензоле не растворяется; в метиловом и этиловом спирте и в ацетоне растворяется немного хуже на холоду и легко при нагревании; в холодной воде почти нерастворим, в горячей — растворяется.

Из реакционного маточника после упаривания и подкисления выделено 0,76 г исходного β-нафтил-β-аланина. Таким образом, выход амида на пошедший в реакцию нафтилаланин (7,72—0,76) составляет 5,66 г, т. е. ~80—81% от теории (не считая количества хлорангидрида, пошедшего на образование анилида).

### β-(β-Нафтил)-β-(N-метил)-аланин

а) 1,56 г β-нафтальдегида, 1,30 г малоновой кислоты, 1,01 г солянокислого метиламина, 1,50 г обезвоженного уксуснокислого калия и 5 мл ледяной уксусной кислоты нагревались на кипящей водяной бане в течение 8—9 час. Однородная вначале смесь выделяла газ с образованием кристаллического осадка. Полученная после охлаждения густая кристаллическая масса извлекалась разбавленной соляной кислотой [см. синтез β-(β-нафтил)-β-аланина]. Солянокислый фильтрат сначала концентрировался на водяной бане, затем извлекался 4—5 раз эфиром и нейтрализовался концентрированным раствором уксуснокислого натрия. Выпавший осадок после нескольких часов стояния отсасывался, промывался

водой и сушился при 70—80°. Получено 1,20 г вещества с т. пл. 187—188° (с разложением). Очищенный повторной кристаллизацией для анализа препарат плавился при 195—195,5° (с разложением).

β-(β-Нафтил)-β-(N-метил)-аланин представляет призмы, легко растворимые в минеральных кислотах и щелочах, а также при кипячении в воде и ацетоне.

Найдено %: N 5,82; 5,91
$C_{14}H_{15}O_2N$. Вычислено %: N 6,11

Кристаллический осадок, оставшийся на фильтре после извлечения реакционной смеси соляной кислотой, оказался чистой β-(β-нафтил)-акриловой кислотой с т. пл. 207—208°. Выход 0,78 г (~39% от теории).

б) Получение из β-нафтилиденметиламина. 1,69 г сухого нафтилиденметиламина, 1,04 г малоновой кислоты и 5 мл этилового спирта кипятились на водяной бане 10 час. В первые 10 мин. происходило полное растворение и выделялось большое количество газа. Через 30 мин. начинал выпадать осадок. После охлаждения реакционная масса обрабатывалась вышеуказанным способом. Выход сырого β-(β-нафтил)-β-(N-метил)-аланина (т. пл. 189—190°) 0,68 г, т. е. 29,5% от теории. Выход сырой β-нафтилакриловой кислоты 1,14 г, т. е. около 57,5% от теории.

## ВЫВОДЫ

1. Способ получения β-нафтальдегида, предложенный Султановым, Родионовым и Шемякиным, окислением β-метилнафталина двуокисью селена улучшен применением нафталина в качестве растворителя. Выход альдегида поднялся с 34 до 66—67% от теории.

2. Описаны впервые: β-нафтилиденметиламин и метиловый эфир β-(β-нафтил)-акриловой кислоты.

3. Синтезированы: β-(β-нафтил)-β-аминопропионовая кислота и ее производные — метиловый эфир, амид, бензольное и ацетильное производные, амид и анилид β-(β-нафтил)-β-N-ацетиламинопропионовой кислоты и β-(β-нафтил)-β-метиламинопропионовая кислота.

β-(β-Нафтил)-β-аминопропионовая кислота приготовлена как по основной реакции Родионова, так и по трем ее видоизменениям.

4. β-(β-Нафтил)-β-метиламинопропионовая кислота получена по двум способам; один из них предлагается впервые.

Химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева

Поступило
31.VIII.1951

## ЛИТЕРАТУРА

1. И. С. Белоносов, Кандидатская диссертация, Москва, 1939.
2. Н. А. Кравченко, Кандидатская диссертация, Москва, 1950.
3. J. Batterschall, Ann. 168, 114 (1875).
4. А. Е. Чичибабин, Ber. 44, 447 (1911).
5. Peter Sah, Rec. 59, 1021 (1940).
6. F. Meyer, A. Stieglitz, Ber. 55, 1857 (1922).
7. J. Fulton, R. Robinson, Soc. 1939, 200; J. Williams, Org. Synth. 23, 63 (1943).
8. E. Hershberg a. J. Cason, Org. Synth. 21, 84 (1941).
9. В. М. Родионов, М. А. Беркенгейм, ЖОХ 14, 330 (1944); А. С. Султанов, В. М. Родионов и М. М. Шемякин, ЖОХ 16, 2072 (1948). См. также монографическую статью Н. И. Мельникова, Селенистый ангидрид как окислитель в органической химии, в Сборнике «Реакции и методы органических соединений», т. 1. Москва, Госхимиздат, 1951, стр. 99—178.
10. T. Johnson a. J. Evans, J. Amer. Chem. Soc. 52, 4993 (1936); T. Johnson, Rec. 48, 872 (1929).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

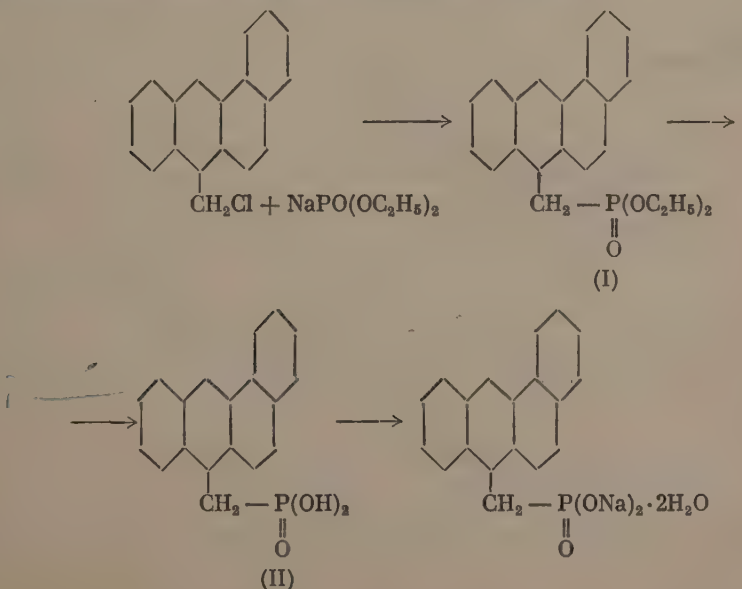
1952, № 1

Б. А. АРБУЗОВ и Н. П. ГРЕЧКИН

# СИНТЕЗ 1,2-БЕНЗАНТРИЛ-10-МЕТИЛФОСФИНОВОЙ И 1,2-БЕНЗ-9-МЕТИЛАНТРИЛ-10-МЕТИЛФОСФИНОВОЙ КИСЛОТ *

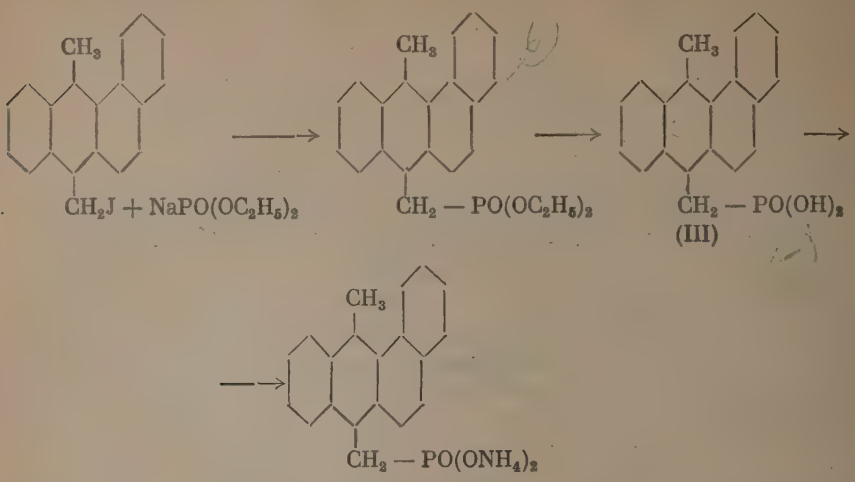
Канцерогенные углеводороды являются маслорастворимыми и водонерастворимыми продуктами. Введение канцерогенных веществ в масле в организм вызывает нежелательные явления образования олеом, опухолей, вызываемых маслом как таковым. Поэтому не раз производились попытки получить вещества, обладающие скелетом канцерогенных углеводородов, растворимые в воде. Таковы растворимые комплексы канцерогенных углеводородов с дезоксихолевой кислотой [1], оказавшиеся мало пригодными вследствие того, что дезоксихолевая кислота является сильным гемолитическим ядом, фенолы — производные канцерогенных углеводородов, оказавшиеся неактивными [2], соединения канцерогенных углеводородов с малеиновым ангидридом, соли которых растворимы в воде [3] и др.

Учитывая важную роль, которую играют органические производные фосфора в организме, нам казалось интересным приготовить производные активных канцерогенных веществ, содержащих фосфиновую группу. Такие кислоты или их соли могли быть растворимы в воде. С этой целью нами были произведены опыты действия диэтилфосфористого натрия на 10-хлорметил-1,2-бензантрацен. Полученный эфир соответствующей фосфиновой кислоты (I) после омыления дал свободную фосфиновую кислоту, натриевая соль которой растворима в воде.




* Доклад на сессии Отделения химических наук и Отделения физико-математических и химических наук АН Украинской ССР в г. Киеве в июне 1950 г.

Аналогичным путем из 9-метил-10-иодметил-1,2-бензантрацена была получена через эфир соответствующая фосфиновая кислота (III), аммонийная соль которой хорошо растворима в воде




Вещество (III) является производным одного из самых сильных канцерогенных веществ 9,10-диметил-1,2-бензантрацена.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Действие диэтилфосфористого натрия на 10-хлорметил-1, 2-бензантрацен

К бензольному раствору рассчитанного количества диэтилфосфористого натрия прибавлено при комнатной температуре 4 г 10-хлорметил-1,2-бензантрацена [4]. Вскоре кристаллы последнего исчезают, раствор окрашивается в ярко желтый цвет. Раствор кипятился в течение часа; цвет раствора заметно ослабился и на стенках колбы выпал белый осадок. Раствор слит и осадок промыт и декантирован бензолом. После непродолжительного стояния из раствора выпало небольшое количество кристаллов, оказавшихся исходным хлоридом (т. пл. 185—187°), смешанная проба с 10-хлорметил-1,2-бензантраценом понижения температуры плавления не дала. Бензол отогнан под вакуумом, в остатке желтоватый густой сироп. При омылении сиропа концентрированной соляной кислотой в колбе с обратным холодильником в течение 30 час. получено 2,1 г твердого вещества. После двух переосаждений (кислотой из щелочных растворов) получено 1,07 г вещества в виде микрокристаллических призм, нерастворимых в воде и соляной кислоте и легко растворимых в водных щелочах. Вещество растворено в водном растворе рассчитанного количества едкого натра. После кипячения с углем, фильтрования и упаривания получено 1,3 г натриевой соли 1,2-бензантрил-10-метилфосфиновой кислоты. Выход 23,6%, считая на исходный хлорид

$C_{19}H_{12}O_3Na_2P - 2H_2O$. Найдено %: P 7,72; 7,69
Вычислено %: P 7,73

После сушки под вакуумом при температуре 70° в течение 6 час. анализ повторен

$C_{19}H_{12}O_3Na_2P$. Найдено %: P 8,50; 8,41
Вычислено %: P 8,46

### Действие диэтилфосфористого натрия на 9-метил-10-иодметил-1, 2-бензантрацен

К 2,1 г диэтилфосфористого натрия, растворенного в 50 мл сухого бензола, прибавлено на холоду 4,9 г 9-метил-10-иодметил-1,2-бензантрацена [5]. Уже на холоду происходит реакция с выделением иодистого натрия, который после 15 мин. кипячения отфильтрован и собран в количестве 1,85 г (95% от теории). Фильтрат — прозрачная жидкость, желтоватого цвета. Бензол отогнан в вакууме, в остатке густой сироп. Последний был гидролизован кипящей концентрированной соляной кислотой в колбе с обратным холодильником в течение 24 час., в результате получено 4 г твердого вещества бурого цвета. После растворения его в водной щелочи и высаживания соляной кислотой получено 2,1 г кристаллического вещества в виде мельчайших игл желтоватого цвета. Полученное вещество растворено при нагревании в избытке 25%-ного аммиака. После упаривания раствора получено 1,45 г кристаллов в виде листочков желтоватого цвета. Выход 30,6%, считая на исходный иодид.

Найдено %: P 8,43; 8,56
$C_{20}H_{23}ON_2P$. Вычислено %: P 8,38

### ВЫВОДЫ

Синтезированы фосфиновые кислоты и их этиловые эфиры; 1,2-бензантрил-10-метилфосфиновая и 1,2-бенз-9-метилантрил-10-метилфосфиновая кислоты, производные активных канцерогенных соединений.

Химический институт
им. А. Е. Арбузова
Казанского филиала Академии Наук СССР

Поступило
17.IV.1951

ЛИТЕРАТУРА

1. J. W. Cook и сотрудники, Proc. Roy. Soc. **111**, 455; **111**, 486 (1932); **117**, 318 (1935); Parsons, J. Path. Bact. 431 (1936); L. Fieser a. Newman, J. Am. chem. Soc. 57, 961 (1935); Winterstein u. Vetter. Z. physiol. Chem. 230, 169 (1934).
2. J. W. Cook, J. Chem. Soc. 3273 (1931); I. Berenblum и сотрудники, Cancer Res. 3, 145; 3, 151 (1943).
3. H. Burrows a. J. W. Cook, Am. J. Cancer 27, 267 (1936).
4. Badger a. J. Cook, J. Chem. Soc. 802 (1939).
5. R. B. Sandin a. L. F. Fieser, J. Am. Soc. 62, 3102 (1940).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1952, № 1

Б. П. ФЕДОРОВ и Н. В. ПТИЦИНА

# ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ПРОИЗВОДНЫХ АНТРАЦЕНА

## СООБЩЕНИЕ 10. ОБ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ АКТИВНОСТИ МЕЗОУГЛЕРОДНЫХ АТОМОВ АНТРАЦЕНА И 9, 10-ДИХЛОРАНТРАЦЕНА В РЕАКЦИЯХ С ОКИСЛИТЕЛЯМИ

Ранее одним из нас [1, 2] было показано, что при получении антрахинона окислением антрацена хлором в водной суспензии скорость реакции в конце сильно замедляется, когда в реакционной смеси, кроме антрахинона, остается главным образом 9,10-дихлорантрацен как побочный продукт реакции. Так как концентрация хлора в растворе сохранялась постоянной, то мы предположили, что такое замедление объясняется тем, что 9,10-дихлорантрацен окисляется труднее, чем антрацен. В связи с этим теперь мы определили скорости реакций окисления антрацена и 9,10-дихлорантрацена при помощи хлорной воды и показали, что скорость реакции хлорной воды с антраценом во много раз больше, чем с 9,10-дихлорантраценом. Одновременно мы показали, что и с другими окислителями, как, например, $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4aq$ и $KMnO_4 + KOHaq$, реакция с антраценом также протекает значительно быстрее, чем с 9,10-дихлорантраценом. Наблюдение за течением этих реакций проводили путем определения через определенные промежутки времени содержания окислителя в растворе. По расходу окислителя судили об относительной скорости реакции окисления антрацена и 9,10-дихлорантрацена и об относительной активности мезоуглеродных атомов испытуемого соединения в реакциях с окислителями.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Исходные продукты.** Антрацен, химически чистый с т. пл. 216° готовился двукратной кристаллизацией 93—94%-ного антрацена из бензола, возгонкой и затем новой кристаллизацией из толуола. 9,10-дихлорантрацен получался методом, описанным ранее одним из нас [3]. После трех кристаллизаций из бензола, из них первая с активированным древесным углем, 9,10-дихлорантрацен получался в виде бледножелтых иголочек с т. пл. 212,4°. Дальнейшие кристаллизации не изменяли температуры плавления.

Ввиду того что исследованные нами реакции протекают в гетерогенной среде, то для получения сравнимых результатов обращалось особое внимание на однородность величины зерен, на однотипность проведения пастирования и одинаковые условия перемешивания во время реакции. Только тщательное соблюдение идентичности указанных операций позволило получать результаты в двух параллельных опытах, которые отличались бы друг от друга не более чем на 2—3%.

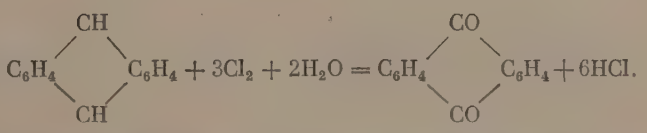
Антрацен и 9,10-дихлорантрацен тщательно измельчались сперва в сухом состоянии, затем в виде водной пасты протирались через шелковое сито с числом отверстий 64 в 1 см. Полученные пасты отжимались на фильтре, высушивались и вновь растирались. Для приготовления хлорной воды пользовались баллонным хлором. Хромпик и перманганат применяли химически чистые.

## 1. Окисление хлорной водой

**Экспериментальная методика.** Определение скорости реакции антрацена (9,10-дихлорантрацена) с хлорной водой проводилось в склянке с притертой пробкой емкостью ~ 400 мл, которая укреплялась в вертикальном положении при помощи зажимных винтов в кожухе с резиновым уплотнением. Кожух был связан с трясучкой, делающей 70—75 качаний в 1 мин. В кожух, в зависимости от условий опыта, поступала холодильная смесь или вода; температура холодильного агента измерялась у входа и выхода из кожуха. Герметичность склянки проверялась контрольными опытами путем взбалтывания одной хлорной воды в течение нескольких часов и определения концентрации хлора. Хлорная вода готовилась насыщением свежеперегнанной воды баллонным хлором и хранилась в сосуде из темного стекла с притертой пробкой. Необходимая концентрация хлорной воды достигалась последующим разбавлением дестиллированной водой; перед каждым опытом концентрация проверялась иодометрическим титрованием. Отбирание необходимого количества хлорной воды производилось при помощи специальной, предварительно калиброванной пипетки, устроенной по типу пипеток Яковкина [4], снабженной трехходовым краном и шариком, предназначенным для удаления верхнего слоя засасываемой хлорной воды.

Измельченная указанным выше способом навеска антрацена (9,10-дихлорантрацена) растиралась в небольшой пробирке из тонкого стекла с 0,5 мл воды и вносилась в реакционную склянку, в которую примерно за $^1/_2$ часа для достижения температуры опыта наливался при помощи пипетки определенный объем хлорной воды. Начало реакции считалось с момента внесения антрацена (9,10-дихлорантрацена). При взбалтывании пробирка разбивалась и исследуемое вещество равномерно распределялось в хлорной воде.

После определенного промежутка времени трясучка останавливалась и течение реакции прерывалось вливанием избытка 10%-ного раствора иодистого калия; выделившийся иод титровался гипосульфитом. В отдельных опытах определялась кислотность раствора алкалиметрически в присутствии фенолфталеина (после иодометрического титрования). Для каждого времени проводилось не менее двух опытов при одной и той же температуре. Большинство опытов проводилось с избытком антрацена против рассчитанного количества хлора по уравнению реакции окисления до антрахинона:



$$C_6H_4\begin{matrix}CH\\CH\end{matrix}C_6H_4 + 3Cl_2 + 2H_2O = C_6H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}C_6H_4 + 6HCl. \qquad (1)$$

По этому уравнению на 0,1 г антрацена необходимо 33,69 мл 0,1 *N* раствора хлорной воды. Количество хлора, израсходованного на окисление, определялось по разности между начальным количеством хлора, взятым для опыта, и количеством оставшегося хлора после реакции в миллиметрах 0,1 *N* раствора и пересчитывалось в процентах от количества хлора, необходимого для окисления.

Результаты опытов изучения влияния концентрации хлорной воды и температуры на скорость реакции окисления антрацена приводятся в табл. 1, 2, 3, 4, 5 и фиг. 1. В табл. 6 и фиг. 1 приводятся результаты опытов окисления хлорной водой 9,10-дихлорантрацена.

Принятые в таблицах и тексте обозначения:

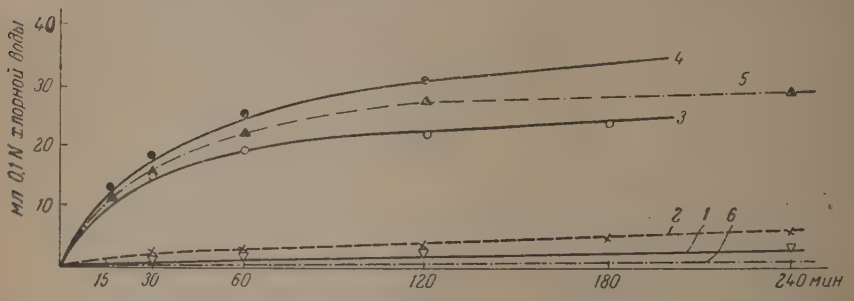
$t$ — время от начала опыта в минутах; $A_0$ — число миллилитров 0,1 *N* раствора хлорной воды в начале опыта; $A_0 - x$ — число миллилитров 0,1 *N* раствора хлорной воды, оставшееся после окисления; $x$ — число

миллилитров 0,1 $N$ раствора хлорной воды, израсходованное на окисление; $k_1$ — значение константы первого порядка, вычисленное по уравнению:

$$k_1 = \frac{2{,}303}{t} \log \frac{A_0}{A_0 - x} \qquad (2)$$

$k_2$ — значение константы первого порядка, вычисленное по уравнению

$$k_2 = \frac{1}{t}\left[2{,}303\, A_0 \log \frac{A_0}{A_0 - x} - x\right]. \qquad (3)$$




Фиг. 1. Окисление антрацена (кривые *1—5*) и 9,10-дихлорантрацена (кривая *6*) хлорной водой: *1* — 50,07 мл 0,01 $N$ хлорной воды, $t$ 2—3°; *2* — 50,07 мл 0,05 $N$ хлорной воды, $t$ 2—3°; *3* — 50,07 мл 0,05 $N$ хлорной воды, $t$ 15—16°; *4* — 99,31 мл 0,05 $N$ хлорной воды, $t$ 15—16°; *5* — 99,31 мл 0,05 $N$ хлорной воды, $t$ 15—16° в присутствии соляной кислоты; *6* — 50,07 мл 0,05 $N$ хлорной воды, $t$ 20—21°

Несмотря на сложную природу протекающих процессов исследуемой гетерогенной системы, мы попытались кинетически обработать наши измерения. При этом получили сравнительно удовлетворительные результаты для реакции, протекающей формально, как реакция первого порядка относительно активного хлора. Для кинетического исследования окисления антрацена при помощи хлорной воды принималось во внимание течение химических реакций и не принимались процессы на пограничных поверхностях, а также диффузионные, хотя, как опыты показывают, последние играют существенную роль.

Рассматривая опытные данные в таблицах и на фиг. 1, можно сделать некоторые предварительные выводы:

1) скорость реакции возрастает приблизительно пропорционально аналитически определяемой концентрации активного хлора (табл. 1 и 2);

2) скорость реакции замедляется выделяющейся или предварительно введенной в реакцию соляной кислоты (фиг. 1, кривые *4* и *5* и табл. 1—5);

3) скорость реакции окисления антрацена значительно больше, чем скорость реакции окисления 9,10-дихлорантрацена (фиг. 1, кривые *3* и *6*, табл. 3 и 6).

На основании этих сведений для вывода кинетического уравнения принято во внимание, что изменение концентрации окисляющего агента в каждый данный момент сохраняется пропорционально аналитически определяемой концентрации активного хлора и обратно пропорционально концентрации соляной кислоты:

$$-\frac{d[\mathrm{Cl_2}]}{dt} = k'_2 \frac{[\mathrm{Cl_2}]}{[\mathrm{HCl}]}.$$

Вводим принятые обозначения и приводим к виду, удобному для интегрирования:

$$-\frac{d[A_0-x]}{dt}=k_2'\frac{[A_0-x]}{[x]} \quad \text{и} \quad \frac{xd[A_0-x]}{A_0-x}=-k_2dt.$$

После интегрирования это уравнение примет вид:

$$k_2=\frac{1}{t}\left[A_0\ln\frac{A_0}{A_0-x}-x\right]. \qquad (4)$$

Таблица 1

| № опыта | $t$ мин. | $A_0$ в мл | $A_0-x$ в мл | $x$ в мл | $k_1$ | $k_2$ | % от теор. необход. для окисления |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 15 | 5,95 | 5,65 | 0,30 | 0,0034 | 0,00054 | 0,89 |
| 2 | 30 | 5,96 | 5,53 | 0,43 | 0,0025 | 0,00054 | 1,27 |
| 3 | 60 | 5,98 | 5,36 | 0,62 | 0,0018 | 0,00057 | 1,84 |
| 4 | 120 | 6,00 | 5,10 | 0,90 | 0,0010 | 0,00062 | 2,67 |
| | | | | | Среднее | 0,00056 | |

Навеска антрацена 0,1 г; для каждого опыта бралось хлорной воды 50,07 мл; температура опыта 2—3°.

Таблица 2

| № опыта | $t$ мин. | $A_0$ в мл | $A_0-x$ в мл | $x$ в мл | $k_1$ | $k_2$ | % от теор. необход. для окисления |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 30 | 26,19 | 24,41 | 1,78 | 0,0023 | 0,0021 | 5,27 |
| 2 | 60 | 27,09 | 24,55 | 2,54 | 0,0016 | 0,0021 | 7,53 |
| 3 | 120 | 25,78 | 22,54 | 3,24 | 0,0011 | 0,0019 | 9,40 |
| 4 | 180 | 25,88 | 21,72 | 4,16 | 0,0009 | 0,0021 | 12,28 |
| | | | | | Среднее | 0,0021 | |

Навеска антрацена 0,1 г; для каждого опыта бралось хлорной воды 50,07 мл; температура опыта 2—3°.

По этому уравнению мы подсчитали константы скорости реакции, которые приведены в табл. 1, 2, 3, 4 и 5. Следует указать, что вычисленные константы скорости реакции условны и имеют значение для сравнения.

Если же константу скорости реакции подсчитать по уравнению $-\frac{d[Cl_2]}{dt}=k_1[Cl_2]$, то константа получается, как это видно из таблиц, сильно понижающейся. Для удобства обсуждения полученные результаты сведены в табл. 7.

Как видно из серии опытов 1 и 2, константа скорости реакции возрастает примерно пропорционально концентрации активного хлора. Напротив, увеличение количества хлора при одинаковых температуре и концентрации активного хлора вызывает даже падение константы серии (опытов 3 и 4), что, вероятно, следует объяснить увеличением объема жидкой фазы. С увеличением температуры на 1° константа скорости возрастает в 10 раз.

Таблица 3

| № опыта | $t$ мин. | $A_0$ в мл | $A_0 - x$ в мл | $x$ в мл | $k_1$ | $k_2$ | % от теор. необход. для окисления |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 15 | 25,93 | 14,52 | 11,41 | 0,03866 | 0,2420 | 33,8 |
| 2 | 30 | 25,93 | 10,82 | 15,11 | 0,02915 | 0,2520 | 44,8 |
| 3 | 60 | 25,89 | 6,79 | 19,10 | 0,02231 | 0,2594 | 55,4 |
| 4 | 120 | 25,95 | 3,86 | 22,09 | 0,01588 | 0,2280 | 65,5 |
| | | | | | Среднее | 0,2452 | |

Навеска антрацена 0,1 г; для каждого опыта бралось хлорной воды 50,07 мл; температура опыта 15—16°.

Таблица 4

| № опыта | $t$ мин. | $A_0$ мл | $A_0 - x$ мл | $x$ мл | $k_1$ | $k_2$ | % от теор. необход. для окисления |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 15 | 48,82 | 35,10 | 13,72 | 0,02200 | 0,1592 | 40,7 |
| 2 | 30 | 48,36 | 30,40 | 17,96 | 0,01548 | 0,1494 | 53,3 |
| 3 | 60 | 51,44 | 26,66 | 24,78 | 0,01095 | 0,1505 | 73,5 |
| 4 | 120 | 49,24 | 18,98 | 30,26 | 0,00790 | 0,1392 | 89,8 |
| 5 | 240 | 48,96 | 17,55 | 31,41 | 0,00430 | 0,0784* | 93,2 |
| | | | | | Среднее | 0,1495 | |

* Отброшено при вычислении среднего значения.

Навеска антрацена 0,1 г; для каждого опыта бралось хлорной воды 99,31 мл; температура опыта 15—16°.

Таблица 5

| № опыта | $t$ мин. | $A_0$ мл | $A_0 - x$ мл | $x$ мл | $k_1$ | $k_2$ | % от теорет. необход. для окисления |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 30 | 45,65 | 29,04 | 16,61 | — | 0,1340 | 49,30 |
| 2 | 60 | 46,18 | 23,42 | 22,76 | — | 0,1430 | 67,54 |
| 3 | 120 | 46,48 | 18,05 | 28,43 | — | 0,1300 | 84,36 |
| 4 | 240 | 46,16 | 29,94 | 29,94 | — | 0,0740* | 88,84 |
| | | | | | Среднее | 0,1356 | |

* Отброшено при вычислении среднего значения.

Навеска антрацена 0,1 г; для каждого опыта бралось хлорной воды 99,31 мл. Опыты проводились в присутствии соляной кислоты, концентрация 0,02232 г-мол/л; температура опыта 15—16°.

Выделяющаяся соляная кислота замедляет скорость реакции (табл. 1—4); предварительно введенная соляная кислота в количестве ~ 0,02 г-мол. вызывает падение константы ~ на 10% (опыты 4 и 5).

Таблица 6

| № опыта | $t$ мин. | $A_0$ мл | $A_0 - x$ мл | $x$ мл | $k_1$ | $k_2$ | % от теор. необход. для окисления |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 60 | 30,38 | 30,26 | 0,12 | — | — | 1,48 |
| 2 | 120 | 30,53 | 30,30 | 0,22 | — | — | 2,71 |
| 3 | 180 | 30,82 | 30,34 | 0,48 | — | — | 5,92 |
| 4 | 240 | 29,92 | 29,36 | 0,56 | — | — | 7,08 |

Навеска 9, 10-дихлорантрацена 0,1 г; для каждого опыта бралось хлорной воды 50,07 мл; температура опыта 20—21°.

Таблица 7

| № серии опытов | Температура в °С | Г-мол. хлора на 1 г-мол. антрацена | Концентрация хлорной воды | $k_2$ | Отношение констант | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 2—3 | 1,07 | 0,012 | 0,00056 | | |
| 2 | 2—3 | 4,67 | 0,0524 | 0,0021 | $k_2^2 : k_2^1$ | $= 3,75$ * |
| 3 | 15—16 | 4,62 | 0,0518 | 0,2452 | $k_2^3 : k_2^1$ | $= 117$ |
| 4 | 15—16 | 8,91 | 0,0504 | 0,1495 | $k_2^3 : k_2^4$ | $= 1,64$ |
| 5 | 15—16 | 8,91 | 0,0504 | 0,1356 | $k_2^4 : k_2^5$ | $= 1,1$ |

* Индексы сверху означают номера опытов.

В тех случаях, когда превращение антрацена достигает $\sim$ 90%, наблюдается резкое падение константы, как это имеет место в опыте 5, табл. 4 и в опыте 4, табл. 5. Такое падение константы объясняется накоплением в продуктах реакции 9,10-дихлорантрацена; скорость реакции окисления 9,10-дихлорантрацена во много раз меньше, чем антрацена при одинаковых температурах и концентрации хлорной воды (фиг. 1, кривые *3* и *6*, табл. 3 и 6).

## О продуктах реакции, получаемых действием хлора на антрацен в водной суспензии

При действии галоидами на антрацен и другие органические соединения в водной суспензии или в суспензии водных растворов спирта, ацетона или уксусной кислоты протекают главным образом окислительные процессы.

Мейер [5] и Цан [6] при действии хлора или брома на антрацен, суспендированный в водных растворах спирта или уксусной кислоты, при температуре 25° получили оксантрон, который при длительном воздействии хлора превращается в антрахинон; при высокой температуре протекает главным образом реакция окисления антрацена в антрахинон. Кроме того, они наблюдали образование 9,10-дихлорантрацена как побочного продукта. Плязек [7] действием хлора на антрацен в метиловом или этиловом спирте получил антрахинон с очень хорошим выходом и

большой чистоты. Шарье и Гриппа [8] действием хлорноватистой кислотой на антрацен в водной суспензии получили продукт, который они приняли за смесь 9-окси-10-хлорантрацена и 9-окси-10-хлордигидроантрацена. Смесь этих продуктов кипячением со спиртом превращается в диантраноловый эфир. Прейс и Уив [9] действием брома на антрацен в сухом ацетоне получили с хорошим выходом 9,10-дибромантрацен (т. пл. 221°). В том случае, когда применяемый ацетон не был тщательно высушен, всегда получались 9-бромантрон (т. пл. 142—144°) и антрахинон (т. пл. 280—282°), а при высоком содержании воды в ацетоне антрахинон был единственным продуктом.

Мы исследовали продукты реакции, которые были получены действием 1200 мл 0,05 *N* водным раствором хлора на 2,5 г антрацена при 15—16° в течение 60 час. и выделили следующие продукты:

1. Продукт реакции обрабатывался несколько раз горячим 4—5%-ным раствором едкого натра до тех пор, пока стекал фильтрат красного цвета. Когда наступал коричневато-желтый цвет, раствор разбавлялся до 0,5%-ной концентрации щелочи и выварился до получения бесцветного фильтрата. Из фильтрата красного цвета подкислением соляной или разбавленной серной кислотой осаждался коричневато-желтый продукт, из которого кристаллизацией из ледяной уксусной кислоты были выделены два вещества.

а) Первое выкристаллизовалось ( ~ 1%) после охлаждения раствора уксусной кислоты, которое после новой кристаллизации получается в форме желтых иголочек с т. пл. выше 300°. Вещество не содержит хлора и при окислении хромовой кислотой в растворе уксусной кислоты дает антрахинон с т. пл. 285°. Растворяется в концентрированной серной кислоте с синевато-красным цветом. Строение не установлено.

Найдено %: C 87,1; H 4,1%

б) Второе вещество, выделенное ( ~ 7%) разбавлением фильтрата после двух кристаллизаций из спирта в форме светложелтых кристаллов, плавится в пределах 161—170°, отожествлено как смесь 9,10-диоксиантрацена и оксантрона. Вещество не содержит хлора, растворяется в 3—4%-ном растворе едкого натра с красным цветом, быстро окисляется в антрахинон. Растворяется в серной кислоте с винно-красным цветом. Температура плавления смешанной пробы с синтетическим 9,10-диоксиантраценом не показывает депрессии.

Из фильтрата коричневато-желтого цвета подкислением было выделено вещество, которое отожествлено с антранолом ( ~ 3%). После кристаллизации из спирта получается в форме коричневато-желтых иголочек с т. пл. 161—167°. Вещество не содержит хлора, растворяется в щелочи с коричневато-желтым цветом, окисляется хромовой кислотой в антрахинон. Растворяется в концентрированной серной кислоте с зеленовато-желтым цветом; после прибавления азотной кислоты становится синевато-красным. Спиртовые растворы флуоресцируют синим цветом. Характерная реакция на антранол [10] также положительная: действием дымящей азотной кислоты образуется вещество, которое, осажденное водой, растворяется в спирте с оранжевым цветом, а после прибавления щелочи раствор становится фиолетовым.

2. Остаток от обработки водным раствором щелочи многократно обрабатывался раствором, содержащим в 100 мл раствора 8 г гидросульфита натрия и 8 г едкого натра при 60—80°. Окислением кислорода воздуха фильтрата красного цвета осаждался антрахинон с т. пл. 285—286° в количестве до 61—62%.

3. Остаток после отделения соединений, растворимых в водном растворе щелочи и антрахинона, составлял ~ 25% от взятого антрацена и состоял

из антрацена и 9,10-дихлорантрацена, количество которых определялось следующим образом: 0,3574 г перекристаллизованного из очень небольшого количества ледяной уксусной кислоты продукта (т. пл. 160—170°) растворяли в 10 мл ледяной уксусной кислоты и нагревали с раствором 5,4 г $CrO_3$ в 8 мл 50%-ной уксусной кислоты в течение 20 мин., затем выливали в 100 мл ледяной воды, выпавший антрахинон отфильтровывали, промывали и высушивали. Вес антрахинона с т. пл. 286°—0,3630 г. Отсюда находим: антрацена 53,2% и 9,10-дихлорантрацена 46,8%.

Найдено %: Cl 13,41 (по Кариусу)
Вычислено %: Cl 13,7 (по найденному составу)

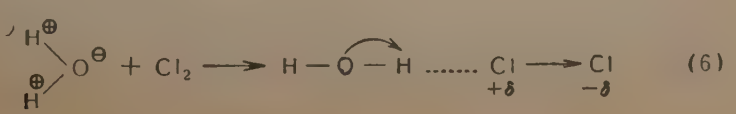
После нескольких кристаллизаций из оставшейся смеси антрацена и 9-10-дихлорантрацена были выделены: антрацен с т. пл. 214—215° и 9,10-дихлорантрацен с т. пл. 208—209°. Следовательно, при действии на антрацен хлорной водой при 15—16° в течение 50—60 час. получается смесь продуктов, среди которых найдены следующие:

Антрахинон 61—62%
Антрагидрохинон и оксантрон 7%
Антранол 3%
9,10-дихлорантрацен ~12%
Антрацен (непрореагир.) 13%
Вещество с т. пл. >300° ~1%

**Некоторые соображения о механизме реакции.** Своеобразие в химическом поведении антрацена проявляется, как известно, в том отношении, что первыми реакциями обычно бывают р е а к ц и и п р и с о е д и н е н и я элементов различных молекул к мезоуглеродным атомам антрацена, и в этом отношении антрацен ближе стоит к олефинам, чем к ароматическим углеводородам. Так, например, антрацен при галоидировании, нитровании, гидрировании, металлировании, в диенсинтезах, при образовании фотоокиси в первой стадии образует устойчивые продукты присоединения, в то время как для бензола или нафталина в указанных синтезах до сих пор не выделены продукты присоединения. Мы полагаем, что при окислении антрацена первой ступенью реакции являются также продукты присоединения к молекуле антрацена, хотя некоторые из них (например 9,10-диоксидигидроантрацен) до сих пор не выделены в свободном состоянии.

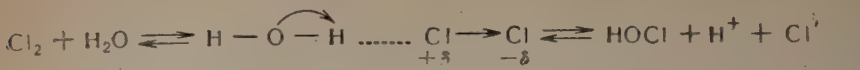
По нашим представлениям при взаимодействии антрацена с хлорной водой протекают одновременно два окислительных процесса; в одном из них принимает участие хлор, в другом — хлорноватистая кислота. Такое представление находится в согласии с воззрениями Шилова [11] на процессы хлорного беления, развитые им из кинетических отношений реакций присоединения хлорноватистой кислоты по двойной связи [12]. По Шилову, взаимодействие хлорной воды с восстановителем трактуется как сложный процесс, включающий в себя реакции окисления, присоединения и хлорирования. Рассмотрим оба процесса.

1. Ранее одним из нас [2] высказывались предположения, что окисляющим агентом хлорной воды являются молекулы хлора в момент взаимодействия с водой. Мы приняли механизм реакции окисления антрацена хлорной водой при участии поляризованных молекул хлора электрическим полем молекул воды:



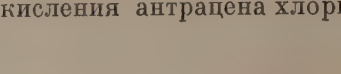
(6)

Таким образом, мы принимаем, что в хлорной воде в момент равновесия, наряду с молекулами хлора, воды, хлорноватистой кислоты и ионами водорода и хлора, находятся еще молекулы хлора, поляризованные электрическим полем молекул воды, согласно такому равновесному уравнению:

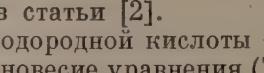


(7)

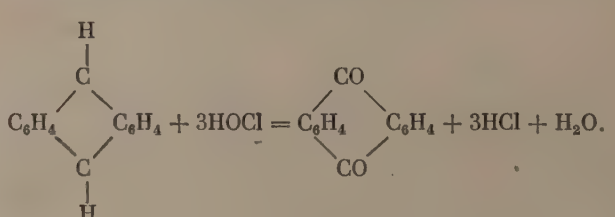
Механизм реакции окисления антрацена хлорной водой при участии молекул



ранее был указан одним из авторов статьи [2].

Замедляющее действие хлористоводородной кислоты объясняется тем, что выделяемая кислота сдвигает равновесие уравнения (7) справа налево; соединение активированных молекул  распадается с образованием негидратированного хлора.

2. Окислительный процесс за счет хлорноватистой кислоты, которая образуется в результате гидролиза хлора согласно равновесному уравнению (7), протекает по такой основной реакции:



(8)

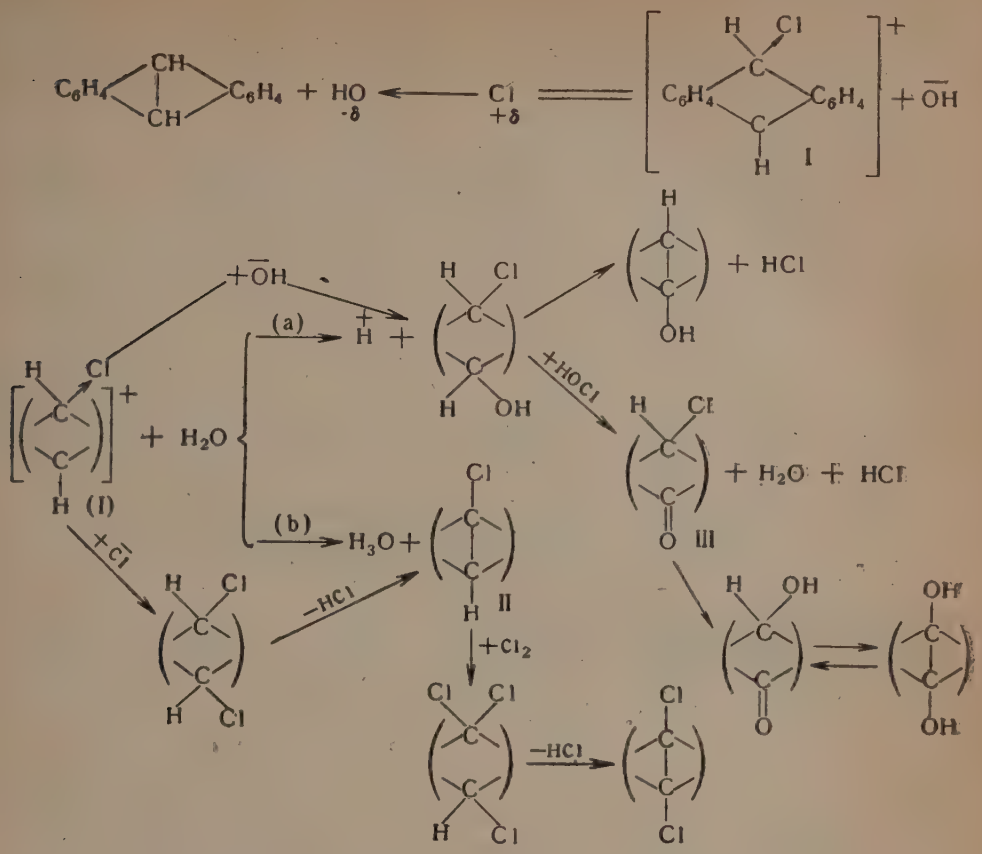
Очевидно, выделяемая в уравнении (8) хлористоводородная кислота равновесие (7) сдвигает справа налево, вследствие чего уменьшается концентрация хлорноватистой кислоты и замедляется основная реакция (8). Равновесная реакция (7) является наиболее медленно протекающей реакцией и определяет порядок реакции.

Механизм реакций, объясняющий образование указанных выше продуктов, может быть формулирован следующим образом. Так как мезоуглеродные атомы антрацена являются нуклеофильными центрами, то они будут подвергаться в первую очередь воздействию бедного электронами иона галоида ($^{Cl}_{+\delta}$) хлорноватистой кислоты с образованием гипотетического катиона (I), который обладает способностью с водой реагировать в направлении (a) или (b), или с любым анионом, находящимся в растворе.

Течение последовательных реакций антрацена с хлорноватистой кислотой изображается схемой, приведенной на стр. 133.

Нам не удалось выделить в продуктах реакции 9-хлорантрацена (II) и 9-хлорантрона (III), но вероятно они образуются.

Такое толкование реакции окисления антрацена при помощи хлорной воды находится в согласии с реакцией, протекающей между антраценом и бромом в водном ацетоне [9], а также с реакцией между олефинами и хлорноватистой кислотой [13].



## II. Окисление хромпиком и перманганатом

**Экспериментальная методика.** Определение скорости реакции антрацена (9,10-дихлорантрацена) хромпиком или перманганатом проводилось в трехгорлой круглодонной колбе емкостью 250 мл, с обратным холодильником, через который была пропущена мешалка с термометром и тройником, в боковом отводе которого удерживалась при помощи каучуковой трубки стеклянная палочка для удерживания тонкостенной пробирки с навеской антрацена (9,10-дихлорантрацена); после того как пробирка с навеской была помещена на палочку, верхний конец тройника закрывался пробкой. Во всех опытах число оборотов мешалки (85—90 об/мин) поддерживалось постоянным. Количество окислителя в виде 0,1 *N* раствора применялось с известным избытком против рассчитанного по уравнениям окисления антрацена (9,10-дихлорантрацена) до антрахинона.

К 100 мл 0,1 *N* раствора окислителя, нагретого до кипения (на глицериновой бане), оттягиванием палочки опускалась пробирка с навеской антрацена (или 9,10-дихлорантрацена), замешанного в тонкую суспензию с 4 мл 1%-ного раствора серной кислоты или 4 мл 17,5%-ного раствора едкого кали. С этого момента отмечалось время начала реакции. Через определенный промежуток времени раствор быстро охлаждался и фильтровался. Оставшееся количество окислителя после реакции определялось иодометрическим титрованием.

Результаты опытов приводятся в табл. 8 и 9 а на фиг. 2.

Из табл. 8 и 9 и фиг. 2 видно, что, во-первых, скорость реакции окисления антрацена как в кислой среде, так и в щелочной заметно больше, чем скорость реакции окисления 9,10-дихлорантрацена, и, во-вторых,

Таблица 8

**Окисление посредством двухромовокислого калия в сернокислом растворе**

| Навеска в г | Время от начала опыта в мин. | Взято окислителя 0,1 *N* в мл | Израсходовано окислителя 0,1 *N* в мл | Теорет. необходимое колич. окислителя по уравн. на навеску 0,1 *N* мл | Израсходовано окислителя от теоретически необходимого на навеску в % | Примечание |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Антрацен | | | |
| 0,2981 | 30 | 101,1 | 14,70 | 102,0 | 14,31 | Во всех случаях проводилось 2 или 3 опыта на каждое время |
| 0,2953 | 60 | 101,1 | 22,59 | 101,0 | 22,3 | |
| 0,2961 | 120 | 101,1 | 46,70 | 101,3 | 46,10 | |
| 0,2909 | 240 | 101,1 | 67,12 | 99,54 | 67,45 | |
| | | | 9,10-Дихлорантрацен | | | |
| 0,4383 | 60 | 101,1 | 0,12 | 36,04 | 0,34 | » |
| 0,4403 | 120 | 101,1 | 0,57 | 36,65 | 1,58 | |
| 0,4292 | 240 | 101,1 | 2,64 | 36,33 | 7,26 | |
| 0,4176 | 360 | 101,1 | 5,37 | 34,42 | 15,60 | |

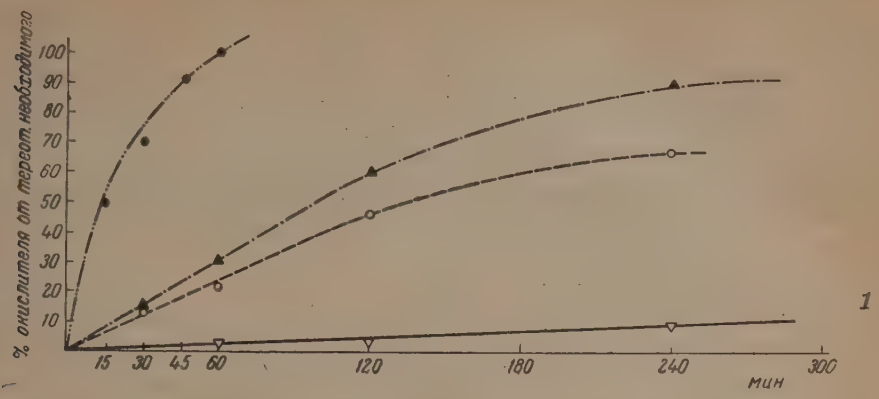
Таблица 9

**Окисление посредством перманганата калия в щелочном растворе**

| Навеска в г | Время от начала опыта в мин. | Взято окислителя 0,1 *N* в мл | Израсходовано окислителя 0,1 *N* в мл | Теорет. необходимое колич. окислителя по уравн. на навеску 0,1 *N* в мл | Израсходовано окислителя от теоретически необходимого на навеску в % | Примечание |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Антрацен | | | |
| 0,1484 | 15 | 99,49 | 41,62 | 84,21 | 49,42 | Во всех случаях проводилось 2 или 3 опыта на каждое время |
| 0,1493 | 30 | 99,49 | 57,93 | 84,72 | 68,38 | |
| 0,1485 | 45 | 99,49 | 75,85 | 84,27 | 90,01 | |
| 0,1486 | 60 | 99,49 | 85,10 | 84,34 | 100,8 | |
| | | | 9, 10-Дихлорантрацен | | | |
| 0,6186 | 30 | 99,49 | 14,33 | 84,34 | 17,0 | » |
| 0,6186 | 60 | 99,49 | 27,76 | 83,65 | 33,18 | |
| 0,6158 | 120 | 99,49 | 52,2 | 83,95 | 62,18 | |
| 0,6186 | 240 | 99,49 | 76,64 | 84,34 | 90,87 | |

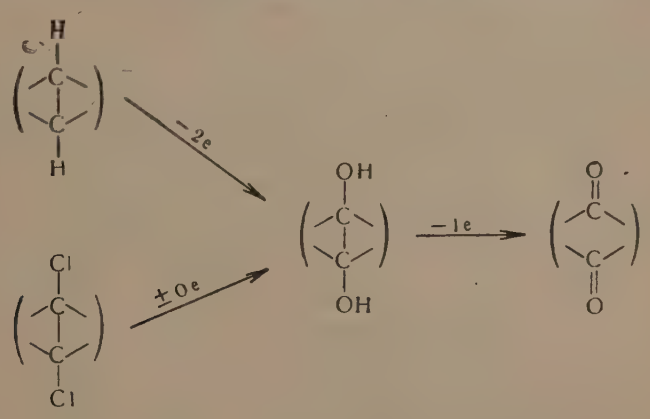
что скорость реакции окисления 9,10-дихлорантрацена в щелочной среде больше таковой в кислой. Последнее обстоятельство заставляет допустить, что в общей цепи реакций от 9,10-дихлорантрацена до антрахинона замещение галоидов на гидроксильные группы и образование

9,10-диоксиантрацена предшествует реакции окисления. 9,10-Диоксиантрацен является также промежуточным продуктом в реакциях окисления антрацена.




Фиг. 2. Окисление антрацена (кривые *2,4*) и 9,10-дихлорантрацена (*1,3*): *1* — $K_2Cr_2O_7$ + + $H_2SO_4$aq (9,10-дихлорантрацен); *2* — $K_2Cr_2O_7$ + $H_2SO_4$aq (антрацен); *3* — $KMnO_4$ + + KOHaq (9,10-дихлорантрацен); *4* — $KMnO_4$ + KOHaq (антрацен)

Эти соображения, а также то, что в реакциях окисления мезоуглеродные атомы антрацена, превращаясь в конфигурацию антрахинона, теряют три электрона, а 9,10-дихлорантрацен в таком же процессе теряет всего лишь один электрон, побуждают принять следующую схему превращений:




## ВЫВОДЫ

1. Измерена скорость реакции между антраценом (9,10-дихлорантраценом) и хлором в водной суспензии при 2—3° и 15—16° при концентрациях хлора 0,01 и 0,05 *N*. Окисление антрацена хлором в водной суспензии идет по первому порядку относительно активного хлора. Скорость реакции возрастает с увеличением концентрации активного хлора и замедляется выделяемой хлористоводородной кислотой и выражается уравнением:

$$-\frac{d\,[Cl_2]}{dt} = k'_2\,\frac{[Cl_2]}{[HCl]}.$$

2. Показано, что скорость реакции окисления антрацена хлорной водой в конце резко падает вследствие образования 9,10-дихлорантрацена, так как скорость реакции окисления последнего во много раз меньше, чем скорость реакции антрацена.

3. Выделены и отожествлены продукты реакции окисления антрацена водным раствором хлора при 15—16° в течение 60 час.: антрахинон (62%), 9,10-диоксиантрацен и оксантрон (7%), 9-оксиантрацен (3%), 9,10-дихлорантрацен (12%) и непрореагировавший антрацен (13%).

4. Указан механизм реакции окисления антрацена водным раствором хлора.

5. Измерены скорости реакции окисления антрацена и 9,10-дихлорантрацена окислителями: $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4aq$ и $KMnO_4 + KOHaq$.

Показано: 1) что скорость реакции окисления антрацена как в кислой, так и в щелочной среде во много раз больше, чем скорость реакции окисления 9,10-дихлорантрацена, и 2) что скорость реакции окисления антрацена в щелочной среде в 4—5 раз, а 9,10-дихлорантрацена в 60—80 раз больше, чем в кислой среде.

Институт органической химии
Академии Наук СССР

Поступило
16.IV.1951

## ЛИТЕРАТУРА

1. Б. П. Федоров, Изв. АН СССР, ОХН 5, 582 (1951).
2. Б. П. Федоров, В. Семенова, ЖПХ 13, 1076 (1940).
3. В. П. Федоров, Изв. АН СССР, ОХН 3, 309 (1947).
4. А. Яковкин, ЖРФХО, 32, 673 (1900).
5. K. Meyer, Ann. 379, 37—73 (1911); герм. пат. 250075 (281910).
6. K. Meyer, Zahn, Ann. 396, 166 (1913).
7. E. Plazek, по C. 1931, I, 1427; Roczniki Chemji 10, 761 (1930).
8. G. Charrier, G. Grippa, Gaz. chim. ital. 57, 741 (1927).
9. Ch. Price, C. Weaver, J. Am. Chem. Soc. 61, 3360 (1939).
10. Liebermann, Ann. 212, 6 (1882).
11. Е. А. Шилов, Хлопчатобумажная промышленность, № 1, 36 (1937); Бюлл. ИВНИТИ № 4/5 (1933).
12. Е. А. Шилов, Н. Конясев, А. Отменникова, ЖФХ 8, 909 (1936); 10, 123 (1937); 19, 405 (1945).
13. R. Norris, R. Vogt, G. Hennion, J. Am. Chem. Soc. 61, 1458, 1460 (1939); C. Irvin, G. Hennion, J. Am. Chem. Soc. 63, 858 (1941). P. De la Mar, E. Hughes, C. Vernon, Research (Lond.) 3, 242 (1950); по C. A. 44, 7751 (1950).

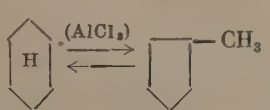
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1952, № 1

Н. И. ШУЙКИН и Л. М. ФЕОФАНОВА

# ПРЕВРАЩЕНИЯ МЕТИЛЦИКЛОГЕКСАНА И ТОЛУОЛА В КОНТАКТЕ С ХЛОРИСТЫМ АЛЮМИНИЕМ

Изучением изомеризации цикланов, в частности переходов одного цикла в другой, под влиянием безводных бромистого и хлористого алюминия уже длительное время занимаются Зелинский и его сотрудники [1], а также некоторые иностранные авторы [2]. Рядом исследователей были подмечены идущие при этом одновременно превращения и другого типа, заключающиеся в перемещении боковых метильных групп из одного кольца в другое. Так, например, имеются указания, что изучавшаяся при различных давлениях и температурах реакция изомеризации циклогексана в метилциклопентан в присутствии хлористого алюминия



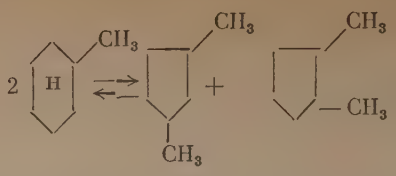

сопровождалась образованием некоторого количества 1,3-диметилциклогексана [3].

Аналогичный процесс перераспределения метильных групп между молекулами под влиянием хлористого алюминия наблюдался также в превращениях ксилола [4]. В свое время одним из нас [5] было показано, что при действии хлористого алюминия на эквимолекулярную смесь ксилола и бензола при 250—300° происходит перераспределение метильных групп с образованием толуола:

$$C_6H_4(CH_3)_2 + C_6H_6 \rightarrow 2C_6H_5CH_3.$$

В связи с этим представляло интерес выяснить поведение простейшего гомолога бензола — толуола, а также метилциклогексана в контакте с безводным хлористым алюминием при сравнительно низкой температуре (80°), т. е. в условиях, исключающих явления крекинга, с одной стороны, и образование более сложных полициклических систем — с другой. При исследовании поведения метилциклогексана в этих мягких условиях предстояло решить вопрос, будет ли при этом наблюдаться образование диметилциклогексанов наряду с диметилциклопентанами — возможными продуктами изомеризации метилциклогексана со сжатием цикла.

В опытах с толуолом существенный интерес представляло выяснение возможности образования в выбранных условиях бензола и ксилола. Основные опыты проводились с довольно крупными порциями (по 400 г) метилциклогексана и толуола, что позволяло в дальнейшем установить все продукты возможных превращений при помощи четкой ректификации, даже в том случае, когда они образуются в небольших количествах. Исследование продуктов реакции показало, что основным превращением метилциклогексана под влиянием безводного хлористого алюминия при 80° является частичная изомеризация его со сжатием цикла в диметилциклопентаны (смесь 1,3- и 1,2-изомеров):



Имеющее здесь место равновесие в принятых нами условиях резко смещено в левую сторону, так как приблизительно лишь от 2 до 5% взятого метилциклогексана превращается в диметилциклопентаны, в зависимости от длительности контакта с $AlCl_3$. При этом переалкилирование, т. е. перераспределение метильных групп, выражено в незначительной степени; в продуктах реакции удалось констатировать только очень небольшие количества циклогексана и диметилциклогексана. При контактировании в аналогичных условиях с хлористым алюминием толуола явление перераспределения метильных групп было выражено более отчетливо. В продуктах взаимодействия, наряду с основной массой неизменившегося толуола, были найдены в заметных количествах бензол и все изомерные ксилолы с преобладанием *m*-ксилола:

$$2C_6H_5CH_3 \xrightleftharpoons{AlCl_3} C_6H_6 + C_6H_4{\cdot}(CH_3)_2.$$

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Превращения метилциклогексана в жидкой фазе под действием хлористого алюминия

Для опытов был взят чистый синтетический метилциклогексан, который кипел при 99,8—100° при 736 мм, и имел $n_D^{20}$ 1,4225 и $d_4^{20}$ 0,7692. Реакция проводилась в трехгорлой колбе, снабженной механической мешалкой и высоким обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой. Температура реакционной массы поддерживалась при 80° масляной баней.

Время контактирования метилциклогексана с хлористым алюминием варьировалось от 4 до 24 час. В отдельных опытах количество хлористого алюминия изменялось в пределах от 4 до 20% по весу от взятого метилциклогексана. Было проведено 2 серии опытов. Условия проведения первой серии опытов представлены в табл. 1. Во всех случаях выделения газообразных продуктов не наблюдалось; окраска углеводорода и хлористого алюминия изменялась незначительно.

Таблица 1

**Условия проведения первой серии опытов с метилциклогексаном**

| № опыта | Количество взятого метилциклогексана в г | Количество взятого хлористого алюминия в % | Продолжительность опыта в час. | Количество полученного катализата | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | | в г | в % |
| 1 | 490 | 4 | 4 | 472,5 | 96,4 |
| 2 | 100 | 4 | 8 | 94,0 | 94,0 |
| 3 | 220 | 4 | 20 | 206,6 | 93,9 |
| 4 | 70 | 8 | 4 | 66,0 | 94,3 |

По окончании реакции слитый с хлористого алюминия углеводородный слой промывался в делительной воронке 10%-ным раствором едкого натра, затем водой и сушился над хлористым кальцием. Коэффициент рефракции полученных катализатов колебался в незначительных пределах (1,4230—1,4238) и очень мало отличался от коэффициента рефракции исходного метилциклогексана. Все катализаты подвергались фракционированной разгонке на колонке с металлической насадкой эффективностью 28 теоретических тарелок. Независимо от условий проведения опытов, все они дали фракции, выкипавшие в пределах 88—100° при 752 мм. Одноименные фракции (88—95°, 95—98°, 98—99° и 99—100°) катализатов всех четырех опытов были объединены и подвергнуты вторичной последовательной разгонке на той же колонке.

Полученные результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2

**Результаты повторной разгонки при 750 мм фракций, выделенных из катализатов первой серии опытов ***

| № фракции | Температура кипения в °С | Количество в г | $n_D^{20}$ | $d_4^{20}$ | Выход фракции в % к взятому для второй разгонки соединенных катализатов |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 80,5—90 | 4,6 | 1,4125 | 0,7538 | 0,56 |
| 2 | 90—91 | 12,5 | 1,4100 | 0,7507 | 1,54 |
| 3 | 91—95 | 8,6 | 1,4145 | 0,7565 | 1,00 |
| 4 | 95—98 | 18,8 | 1,4220 | 0,7602 | 2,30 |
| 5 | 98—99 | 28,5 | 1,4228 | 0,7680 | 3,50 |
| 6 | 99—100,2 | 713,8 | 1,4235 | 0,7691 | 87,90 |
| | Остаток | 25,5 | | | 3,10 |

* Для повторной разгонки было взято в общей сложности 837,0 г отдельных фракций катализатов.

Остаток (25,5 г), полученный при повторной разгонке фракций катализатов, при последующей перегонке над натрием (745 мм) перешел в пределах 99,5—100°. Новый небольшой остаток ( $\sim$ 2 г) представлял собой смолистую массу темнобурого цвета.

Как видно из табл. 2, первые 3 фракции по своим свойствам существенно отличаются от исходного метилциклогексана. Судя по начальной температуре кипения, в состав фракции 1 может входить некоторое количество циклогексана, наряду с возможными диметилциклопентанами.

Фракция 2 (90—91°) по своим свойствам весьма близка к 1,3- и 1,2-диметилциклопентанам. Так, Зелинский [6] для 1,3-диметилциклопентана дает следующие константы: т. кип. 90,6—90,8°; $n_D^{20}$ 1,4096; $d_4^{20}$ 0,7543; 9,2-диметилциклопентан, по данным Шаванна [7], имеет: т. кип. 10,95° при 741 мм, $n_D^{20}$ 1,4093 и $d_4^{20}$ 0,75137.

Фракция 3, повидимому, является промежуточной; дальнейшему исследованию она не подвергалась.

С целью выяснения химической природы углеводородов, входящих в состав указанных фракций, они были подвергнуты дегидрогенизационному катализу по Зелинскому. В качестве катализатора использовался платинированный силикагель (10% Pt). Каждая фракция проводилась над катализатором последовательно 2—3 раза при 300—305° до тех пор,

Таблица 3

Исследование продуктов превращения метилциклогексана в контакте с хлористым алюминием

(Первая серия опытов)

| № фракции | Свойства исходной фракции | | | Свойства фракции после дегидрогенизации | | | Свойства дезароматизированного катализата | | Свойства дезароматизированного катализата после изомеризации с $AlCl_3$ | | Свойства изомеризата после дегидрогенизации | | Свойства дезароматизированного остатка | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | пределы выкипания в °С | $n_D^{20}$ | $d_4^{20}$ | $n_D^{20}$ | $d_4^{20}$ | содержание ароматических углеводородов в % | $n_D^{20}$ | $d_4^{20}$ | $n_D^{20}$ | $d_4^{20}$ | $n_D^{20}$ | содержание ароматики в % | $n_D^{20}$ | $d_4^{20}$ |
| 1 | 80,5—90 | 1,4125 | 0,7538 | 1,4160 | — | 3,3 | 1,4117 | 0,7531 | 1,4140 | 0,7568 | 1,4170 | 15,0 | 1,4080 | 0,7460 |
| 2 | 90—91 | 1,4100 | 0,7507 | 1,4105 | 0,7498 | Следы | 1,4095 | 0,7496 | 1,4210 | 0,7660 | а) 1,4680<br>б) 1,4870 | 87,0 | 1,4090 | 0,7492 |
| 3 | 91—95 | 1,4145 | 0,7565 | а) 1,4235<br>б) 1,4335<br>в) 1,4345 | — | 28,3 | 1,4115 | 0,7492 | 1,4190 | — | | | | |
| 4 | 95—98 | 1,4220 | 0,7602 | а) 1,4495<br>б) 1,4650<br>в) 1,4770<br>г) 1,4935 | — | 94,0 | 1,4175 | — | — | — | | | | |

пока коэффициент рефракции больше не изменялся. После определения в полученных катализатах ароматических углеводородов, последние удалялись посредством сульфирования. Затем фракции 1 и 2 были вновь подвергнуты изомеризации в присутствии хлористого алюминия. Полученные изомеризаты, после соответствующей обработки, дегидрировались над тем же катализатором. Результаты исследования первых четырех фракций, выделенных из соединенного изомеризата, приведены в табл. 3.

Как видно из этой таблицы, при проведении фракции 80,5—90° над Pt-силикагелем коэффициент рефракции ее изменился незначительно. В катализате оказалось 3,3% ароматических углеводородов, повидимому бензола. Последний образовался за счет циклогексана, который мог получиться в результате перемещения метильных групп в молекулах метилциклогексана. Вследствие незначительности этой фракции выделить и идентифицировать бензол не удалось.

Из той же табл. 3 видно, что после дегидрирования фракции 90—91° рефракция ее практически не изменилась. В полученном катализате ароматических углеводородов обнаружено не было. Для подтверждения естественного предположения, что в данной фракции содержатся главным образом пентаметиленовые углеводороды, полученный катализат был подвергнут изомеризации в присутствии $AlCl_3$ при 80° и последующей каталитической дегидрогенизации при 300°. Результаты определения ароматических углеводородов в полученном конденсате подтвердили наше предположение.

После трехкратного каталитического дегидрирования фракции 3 (91—95°) был получен конденсат с содержанием 28,3% толуола, что указывает на при-

сутствие в ней до 30% неизменившегося метилциклогексана. После дегидрогенизации фракции 4 (95—98°) в катализате было определено 94% ароматических углеводородов. Отсюда следует, что эта фракция представляет собой в основной массе почти неизменившийся метилциклогексан.

## Превращения метилциклогексана в присутствии повышенного (до 20%) количества хлористого алюминия

Вторая группа опытов с метилциклогексаном проводилась в том же приборе в условиях, аналогичных принятым для первой серии опытов, с той разницей, что $AlCl_3$ был взят в количестве 20% от веса взятого в реакцию углеводорода и время воздействия его на метилциклогексан было увеличено до 24 час. Было проведено два опыта контактирования метилциклогексана с $AlCl_3$ в совершенно одинаковых условиях. В первый из них (№ 5) было взято 400 г метилциклогексана, во второй (№ 6) — 390 г. Полученные в каждом опыте изомеризаты разгонялись сначала отдельно на той же колонке в 28 теоретических тарелок. Были выделены фракции, выкипавшие в пределах 82—100° при 755 мм.

Фракции, выкипавшие в одинаковых пределах (82—87; 87—89; 89—91; 91—98; 98—99°), были затем объединены и подвергнуты вторичной последовательной разгонке на той же колонке. Результаты, полученные при повторной разгонке, представлены в табл. 4.

Таблица 4

**Результаты повторной разгонки (при 755 мм) соединенных фракций катализатов второй группы опытов**

| № фракции | Пределы выкипания в °С | Количество в г | $n_D^{20}$ | $d_4^{20}$ | Выход фракций | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | на исходный метилциклогексан | к общему количеству продуктов повторной разгонки |
| 1 | 82—87 | 4,4 | 1,4050 | 0,7515 | 0,6 | 0,7 |
| 2 | 87—89 | 26,2 | 1,4113 | 0,7499 | 3,3 | 3,9 |
| 3 | 89—91 | 10,5 | 1,4105 | 0,7504 | 1,3 | 1,6 |
| 4 | 91—98 | 20,0 | 1,4210 | 0,7660 | 2,5 | 3,0 |
| 5 | 98—99 | 35,0 | 1,4229 | 0,7683 | 4,4 | 5,2 |
| 6 | 99—100,2 | 568,0 | 1,4230 | 0,7692 | 72,0 | 85,2 |
| 7 | 124—131 | 2,4 | 1,4230 | 0,7606 | 0,30 | 0,4 |

Выделенные в результате разгонки фракции 1, 2 и 7 подвергались дегидрогенизационному катализу при 300° (см. табл. 5). В полученных катализатах определялось содержание ароматических углеводородов сернокислотным методом. В катализате фракции 1 (82—87°) было найдено 19% ароматических углеводородов. Судя по константам, деароматизированный остаток этой фракции представлял собой 1,3-диметилциклопентан.

После проведения фракции 2 (87—89°) над платинированным силикагелем коэффициент рефракции ее изменился очень незначительно и это дает право думать, что она состоит главным образом из диметилциклопентанов, на что указывают и ее физико-химические свойства.

Для выяснения природы фракции 7 (124—131°), имеющей $n_D^{20}$ 1,4230 и $d_4^{20}$ 0,7606, она была подвергнута дегидрогенизационному катализу.

Таблица 5

**Исследование продуктов превращения метилциклогексана в присутствии 20% $AlCl_3$**

| № фракции | Пределы выкипания в °С | $n_D^{20}$ | $d_4^{20}$ | После дегидрогенизации | | | Свойства деароматизированного катализата | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | $n_D^{20}$ | $d_4^{20}$ | содержание ароматики в % | $n_D^{20}$ | $d_4^{20}$ |
| 1 | 82—87 | 1,4050 | 0,7515 | 1,4145 | — | 19,0 | 1,4035 | 0,7452 |
| 2 | 87—89 | 1,4113 | 0,7499 | 1,4118 | — | 2,0 | 1,4087 | 0,7482 |
| 7 | 124—131 | 1,4230 | 0,7606 | а) 1,4898<br>б) 1,4933 | —<br>0,8623 | | | |

После двухкратного проведения ее над Pt-силикагелем был получен катализат с $n_D^{20}$ 1,4933 и $d_4^{20}$ 0,8623. В результате разгонки этого катализата при 740 мм получены фракции:

Фр. 1, т. кип. 111—116°—0,21 г

Фр. 2, т. кип. 117—135°—0,24 г

Обе фракции были окислены по Ульману [8].

Разделение полученных кислот производилось по способу, описанному Молдавским, Камушер и Кобыльской [9]. В результате окисления фракции 111—116° была получена бензойная кислота с т. пл. 121°. Из продуктов окисления фракции 117—135°, после отделения бензойной кислоты, был получен метиловый эфир изофталевой кислоты [9] с т. пл. 62—64°. Присутствие в продуктах окисления этой фракции изофталевой кислоты свидетельствует о наличии в катализате *m*-ксилола. Последний, очевидно, образовался в результате реакции перераспределения метильных групп в молекулах метилциклогексана под влиянием хлористого алюминия.

## Превращения толуола в жидкой фазе под влиянием хлористого алюминия

В опытах с толуолом существенный интерес представляло выяснение возможности образования бензола и ксилола под влиянием хлористого алюминия в принятых нами условиях. Толуол, взятый для проведения опытов, предварительно перегонялся на колонке (см. выше); он обладал следующими свойствами: т. кип. 109,5—110° при 750 мм; $n_D^{20}$ 1,4965; $d_4^{20}$ 0,8666.

Реакция проводилась в тех же условиях, что и в опытах с метилциклогексаном. Контактирование толуола с хлористым алюминием проводилось в течение 8 час. В отдельных опытах количество хлористого алюминия изменялось в пределах от 4 до 10% по весу от взятого толуола.

Ввиду того что катализаты, полученные при контактировании толуола с различными количествами $AlCl_3$, существенно друг от друга не отличались, то для дальнейшего исследования все они были объединены. Во всех опытах выделения газообразных продуктов не наблюдалось; окраска углеводорода изменялась незначительно; на дне колбы наблюдалось образование небольшого темного смолообразного слоя.

Обработке хлористым алюминием было подвергнуто 1426 г толуола в 3 приема. После этого было изолировано 1123 г углеводородного слоя и выделено 338 г комплекса толуола с хлористым алюминием. Полученный углеводородный слой после промывки и сушения хлористым кальцием был подвергнут фракционированию на колонке над натрием при 752 мм. При этом были выделены три фракции, охарактеризованные в табл. 6.

Таблица 6

**Результаты воздействия $AlCl_3$ на толуол**

| № фракции | Температура выкипания в °С | $n_D^{20}$ | $d_4^{20}$ | Вес в г | Выход фракции в % | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | на исходный толуол | на полученный изомеризат |
| 1 | 80—108 | 1,4980 | 0,8724 | 18,8 | 1,3 | 1,7 |
| 2 | 108—110 | 1,4965 | 0,8666 | 948,0 | 66,5 | 84,4 |
| 3 | 110—141 | 1,4975 | 0,8683 | 56,0 | 4,0 | 5,0 |

Фракция 1 (80—108°) была разогнана повторно в тех же условиях; при этом из нее было выделено 12,5 г бензола с т. кип. 79,5—80° при 753 мм; $n_D^{20}$ 1,4995; $d_4^{20}$ 0,8755.

Судя по свойствам, фракция 2 представляла собой почти неизменившийся толуол (108—111°). Фракция 3 (110—141°) при разгонке на колонке была разделена на пять фракций, свойства которых приведены в табл. 7.

Таблица 7

**Результаты повторной разгонки фракции с т. кип. 110—141°**

| № фракции | Пределы выкипания в °С при 756 мм | Количество в г | $n_D^{20}$ | $d_4^{20}$ |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 107,5—109,5 | 20,4 | 1,4955 | 0,8655 |
| 2 | 126—136 | 1,3 | 1,4960 | 0,8650 |
| 3 | 136—139 | 16,9 | 1,4965 | 0,8656 |
| 4 | 139—141 | 3,9 | 1,5000 | 0,8704 |
| 5 | 141 | 8,5 | 1,5010 | 0,8855 |
| | Остаток | 3,0 | | |

Данные табл. 7 показывают, что в результате дальнейшего фракционирования погона 110—141° удалось выделить ксилольные фракции, кипящие в интервале 136—141°, общее количество которых (без остатка) составляет 29,3 г или около 2%, считая на исходный толуол. Для выяснения строения ксилолов полученные фракции (136—139° и 139—141°, а также часть, кипевшая при 141°) были окислены по Ульману [8]. Соотношение изомеров в каждой фракции устанавливалось путем разделения кислот, полученных при окислении соответствующей фракции. Разделение кислот производилось по методу, описанному Молдавским с сотрудниками [9]. Результаты анализа продуктов окисления представлены в табл. 8.

Из данных, приведенных в табл. 8, следует, что фракция 136—139° в основном состоит из *m*-ксилола; фракция 139—141° содержит в значительном количестве *m*-ксилол (63,2%) со значительной примесью *o*- и *p*-ксилолов. Часть катализата, кипящая при 141°, состоит преимущественно из *o*-ксилола, однако и здесь имеется заметная примесь *m*-ксилола.

Таблица 8

**Результаты анализа продуктов окисления ксилольных фракций**

| Температура выкипания фракции в °С | Количество полученных кислот в % к общему количеству продуктов окисления | | | |
|---|---|---|---|---|
| | бензойной | фталевой | изофталевой | терефталевой |
| 136—139 | 0,5 | 3,4 | 82,5 | 13,6 |
| 139—141 | 0,4 | 29,8 | 63,2 | 6,6 |
| 141 | — | 75,7 | 19,0 | 5,3 |

## ВЫВОДЫ

1. Изучены превращения метилциклогексана под влиянием безводного хлористого алюминия в жидкой фазе при 80° под обыкновенным давлением.

2. Установлено, что в этих условиях при взаимодействии метилциклогексана с хлористым алюминием, помимо изомеризации метилциклогексана со сжатием цикла в диметилциклопентан, в небольшой степени происходит также перераспределение метильных групп, в результате чего образуется диметилциклогексан и циклогексан.

3. Показано, что при взаимодействии хлористого алюминия с толуолом в аналогичных условиях происходит перераспределение метильных групп, в результате которого образуются бензол и смесь изомерных ксилолов.

Институт органической химии
Академии Наук СССР

Поступило
14.IV.1951

## ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Д. Зелинский и И. Паппе, ЖРХО **37**, 625 (1905); М. Б. Турова-Поляк с сотр., ЖОХ **9**, 233, 429, 1279, 2179 (1939); ЖОХ **10**, 172, 1435 (1940); Н. Д. Зелинский, М. Б. Турова-Поляк, Г. Р. Гасан-Заде, ДАН **32**, 8, 550 (1941); М. Б. Турова-Поляк и сотр., ЖОХ **11**, 817, 821, 824 (1941); ЖОХ **13**, 353 (1943); ЖОХ **14**, 337 (1944); ЖОХ **16**, 825, 829 (1946); ЖОХ **17**, 137 (1947); ЖОХ **18**, 179 (1948); ДАН **60**, 5, 807 (1948).
2. O. Aschan, Lieb. Ann. **324**, 10 (1902); C. D. Nenitzescu u. J. P. Cantuniari, Ber. **66**, 7—9, 1097—1100 (1933); V. Grignard et R. Stratford, C. r. **178**, 2143 (1924).
3. В. Н. Ипатьев и В. И. Комаревский, J. Am. Chem. Soc. **56**, 1926 (1934); L. Glasebrook a. W. W. G. Lovell, J. Am. Chem. Soc. **61**, 1717 (1939); ср. Ю. А. Арбузов и Н. Д. Зелинский, ДАН **23**, 793 (1939).
4. R. Anschütz u. H. Immendorf, Ber. **17**, 2816 (1884); **18**, 659 (1885); O. Jacobsen, Ber. **18**, 338 (1885); R. Heise u. A. Tohl, Lieb. Ann. **270**, 155 (1892); F. Fischer u. H. Niggeman, Ber. **49**, 1475 (1916); I. F. Norris a. G. T. Vaala, J. Am. Chem. Soc. **61**, 2131 (1939).
5. Н. И. Шуйкин и М. С. Прохорова, ЖОХ **16**, 835 (1946).
6. Н. Д. Зелинский, Ber. **30**, 387 (1897).
7. G. Chavann, Bull. Soc. Chim. Belg. **39**, 402 (1930).
8. F. Ullmann, Ber. **36**, 1798 (1903).
9. Б. Л. Молдавский, Г. Д. Камушер и М. В. Кобыльская, ЖОХ **7**, 167 (1937).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1952, № 1

Я. Т. ЭЙДУС, Н. Д. ЗЕЛИНСКИЙ, К. В. ПУЗИЦКИЙ, Н. И. ЕРШОВ

# О КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ГИДРОКОНДЕНСАЦИИ ОКИСИ УГЛЕРОДА С ОЛЕФИНАМИ

## СООБЩЕНИЕ 7. ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ОКИСИ УГЛЕРОДА НА ПРОЦЕСС ЕЕ ГИДРОКОНДЕНСАЦИИ С ПРОПИЛЕНОМ И Н. БУТИЛЕНОМ

Ранее нами было показано, что эквимолекулярные смеси н. бутилена с водородом [1], пропилена с водородом [2] и этилена с водородом [3], содержащие 4—7% окиси углерода, претерпевают каталитическую гидроконденсацию с образованием жидкого продукта, состоящего из алифатических углеводородов предельного и олефинового рядов. Для этиленводородной смеси было показано, что эта реакция не имеет места при полном отсутствии в исходной газовой смеси окиси углерода, причем происходит гидрирование этилена в этан. Этиленводородная смесь, содержащая 15% окиси углерода, например $1CO : 2H_2 : 3C_2H_4$, также вступает в реакцию гидроконденсации [4]. Примерно 80% исходного этилена участвуют в образовании конденсата и 20% гидрируются в этан. Жидкий конденсат, являющийся смесью алифатических углеводородов, содержит небольшие примеси кислородных органических соединений [5].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Настоящая работа имеет целью исследовать влияние концентрации окиси углерода на реакцию гидроконденсации ее с пропиленом и н. бутиленом. Аппаратура, порядок проведения и условия опытов, получение, очистка и анализ газов оставались такими же, что в предыдущих работах [1,2]. Для приготовления исходных газовых смесей применялся 95%-ный пропилен, получавшийся дегидратацией над окисью алюминия изопропилового спирта, с т. кип. 81—81,5°; $d_4^{20}$ 0,7898; $n_D^{20}$ 1,3779; найдено $MR_D$ 17,53; вычислено $MR_D$ 17,58. После конденсации этот пропилен перегонялся на колонке Дэвиса в пределах от — 46,5 до — 45°. Бутилен для опытов получался из н. бутилового спирта, как и в предыдущей работе [1].

### Экспериментальные данные и их обсуждение

**1. Опыты с пропиленом.** Аналогично опытам с этиленом [3] были проведены опыты по изучению зависимости степени полимеризуемости пропиленводородной смеси от концентрации окиси углерода, которую меняли в пределах 0—22% в исходной газовой смеси. Результаты приведены в табл. 1—3.

Опыты проводились над свежевосстановленными контактами 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27 и 28 с объемной скоростью исходной газовой смеси 80—100 л/л. час.

Опыт 148 (табл. 1) проводился с газовой смесью, приготовленной из пропилена, дважды сконденсированного при —70° с откачкой газового остатка и пропущенного после обычной очистки в газообразном состоянии через 3 колонки с аммиачным раствором полухлористой меди при пред-

Таблица 1

| Контакт | № опыта | Длительность опыта в час. | % CO в исходной смеси | Объемное отношение $C_2H_4$ : $H_2$ в исходной смеси | % контракции | Выход в мл/м³ | | | Отношение объемов т/л | Выход масла (т+л) в мл/л. ч. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | тяжелого масла (т) | легкого масла (л) | масла (т+л) | | |
| 22 | 148 | 12,0 | 0,0 | 1,0 | 51,2 | 0,0 | 27,0 | 27,0 | 0,0 | 1,8 |
| 22 | 149 | 12,0 | 0,2 | 1,0 | 44,2 | 0,0 | 20,5 | 20,5 | 0,0 | 1,4 |
| 22 | 150 | 6,0 | 1,3 | 1,0 | 51,0 | 12,0 | 84,0 | 96,0 | 0,14 | 6,5 |
| 23 | 152 | 5,0 | 1,8 | 1,1 | 47,0 | 32,1 | 128,4 | 160,5 | 0,25 | 12,5 |
| 24 | 153 | 6,0 | 2,0 | 0,9 | 50,5 | 23,9 | 161,7 | 185,6 | 0,15 | 12,3 |
| 22 | 151 | 6,0 | 2,8 | 1,0 | 44,0 | 40,0 | 131,6 | 171,6 | 0,30 | 11,9 |
| 26 | 155 | 6,0 | 3,7 | 1,4 | 52,4 | 43,6 | 217,8 | 261,4 | 0,20 | 26,6 |
| 25 | 154 | 6,0 | 3,7 | 1,1 | 47,4 | 97,7 | 293,1 | 390,8 | 0,33 | 29,4 |
| 21 | 147 | 12,0 | 5,7 | 1,1 | 66,4 | 239,8 | 337,7 | 577,5 | 0,71 | 35,5 |
| 21 | 144 | 11,2 | 6,2 | 0,9 | 69,5 | 277,4 | 275,1 | 552,5 | 1,01 | 36,1 |
| 27 | 156 | 6,0 | 11,6 | 1,6 | 52,2 | 216,5 | 97,0 | 313,5 | 2,23 | 30,6 |
| 28 | 161 | 5,0 | 13,6 | 1,5 | 44,8 | 125,4 | 66,0 | 191,4 | 1,90 | 19,7 |
| 27 | 157 | 6,0 | 14,2 | 1,2 | 39,0 | 102,3 | 40,1 | 142,4 | 2,55 | 13,0 |
| 27 | 158 | 6,0 | 15,4 | 1,4 | 32,9 | 85,8 | 18,5 | 104,3 | 4,63 | 10,6 |
| 28 | 160 | 6,0 | 18,4 | 1,8 | 40,2 | 98,2 | 30,5 | 128,7 | 3,22 | 11,7 |
| 28 | 159 | 6,0 | 22,0 | 1,9 | 38,5 | 82,5 | 29,7 | 112,2 | 2,78 | 10,6 |

Таблица 2

| № опыта | Состав исходного газа в объемных % * | | | | Состав отходящего газа в объемных % ** | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $C_2H_4$ | $H_2$ | CO | $N_2$ | $C_2H_4$ | $H_2$ | CO | $C_2H_6$ | $N_2$ |
| 155 | 53,2 | 36,0 | 3,7 | 7,0 | 45,8 | 8,8 | 0,0 | 32,3 | 13,0 |
| 147 | 47,3 | 43,2 | 5,7 | 2,8 | 17,8 | 7,1 | 1,3 | 57,1 | 15,2 |
| 144 | 42,2 | 46,6 | 6,2 | 4,6 | 0,5 | 1,4 | 0,5 | 72,6 | 23,9 |
| 156 | 49,6 | 30,9 | 11,6 | 6,0 | 62,4 | 7,6 | 1,8 | 16,5 | 7,3 |
| 161 | 49,4 | 30,2 | 13,6 | 3,5 | 66,4 | 9,0 | 7,2 | 9,9 | 6,5 |
| 157 | 43,0 | 36,6 | 14,2 | 4,8 | 58,4 | 15,6 | 8,4 | 7,8 | 8,2 |
| 158 | 46,2 | 32,3 | 15,4 | 5,0 | 58,8 | 17,0 | 11,6 | 4,6 | 6,4 |
| 160 | 48,0 | 26,5 | 18,4 | 5,5 | 66,4 | 6,6 | 13,0 | 5,7 | 6,1 |
| 159 | 48,0 | 25,0 | 22,0 | 3,9 | 65,2 | 4,4 | 15,4 | 5,7 | 5,5 |

* Недостающие до 100 проценты приходятся на кислород.
** Недостающие до 100 проценты приходятся на кислород и углекислый газ, суммарное содержание которых в некоторых газах достигает 2—3%.

варительном продавливании газа через шоттовские фильтры в основании колонок. Это делалось с целью более полного освобождения газа от окиси углерода, могущей образоваться в виде побочного продукта при дегидратации спирта разложением альдегида. Действительно, в исходном газе опыта 148 окиси углерода не содержалось в пределах точности 0,05%, что определялось методом, более точным, чем обычный газоаналитический метод. В этом опыте, так же как в опыте 149, в котором применялась газовая смесь с содержанием 0,2% окиси углерода, выход тяжелого масла равен нулю, а легкого масла — практически весьма мал (20—27 мл/м³, или 1,4—1,8 мл/л. час). Эти опыты показывают, что в отсутствие окиси углерода практически гидроконденсация не имеет места для пропиленво-

Таблица 3

| № опыта | % CO в исходном газе | Прореагировало в % | | | Отношение объемов прореагировавших | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $C_3H_6$ | $H_2$ | CO | $H_2$ и CO ($H_2$/CO) | $C_3H_6$ и CO ($C_3H_6$/CO) |
| 155 | 3,7 | 60,3 | 88.7 | 100,0 | 7,7 | 8,7 |
| 147 | 5,7 | 87,5 | 90,3 | 92,6 | 7,4 | 7,9 |
| 144 | 6,2 | 99,7 | 99,1 | 97,0 | 9,7 | 9,1 |
| 156 | 11,6 | 39,3 | 88,3 | 91,1 | 2,5 | 1,8 |
| 161 | 13,6 | 26,0 | 84,6 | 70,9 | 2,7 | 1,3 |
| 157 | 14,2 | 17,0 | 74,0 | 63,9 | 2,9 | 0,8 |
| 158 | 15,4 | 14,5 | 64,7 | 49,2 | 2,7 | 0,8 |
| 160 | 18,4 | 17,3 | 85,4 | 58,0 | 2,1 | 0,7 |
| 159 | 22,0 | 16,2 | 89,0 | 57,0 | 1,8 | 0,6 |

дородной смеси. В этом отношении и этилен и пропилен ведут себя почти одинаково. Ранее [3] нами было показано, что для этиленводородной смеси при полном отсутствии окиси углерода жидкого конденсата вовсе не образуется.

Из табл. 1—3 видно, что на протекание процесса гидроконденсации окиси углерода с пропиленом большое влияние оказывает концентрация окиси углерода в исходной газовой смеси, причем наблюдается явно выраженный оптимум.

Из табл. 1 видно, что выход жидкого конденсата, выраженный как функция концентрации окиси углерода, имеет максимум в области 6—8%. Таким образом, в полной аналогии с этиленом и для пропилена с ростом концентрации окиси углерода в пределах 0—7% непрерывно нарастает степень полимеризуемости олефина. В этом интервале одновременно с нарастанием выхода конденсата от 20—27 мл/м³, или 1,4—1,8 мл/л. час, до 577,5 мл/м³, или 36,1 мл/л. час растет также объемное отношение тяжелого и легкого масла от 0,0 до 1,0, что также указывает на повышение степени конденсируемости с повышением концентрации окиси углерода. Аналогичная зависимость наблюдается и для процента прореагировавшего пропилена, который растет с 60,3 до 99,7 при росте концентрации окиси углерода с 3,7 до 6,2% (табл. 3).

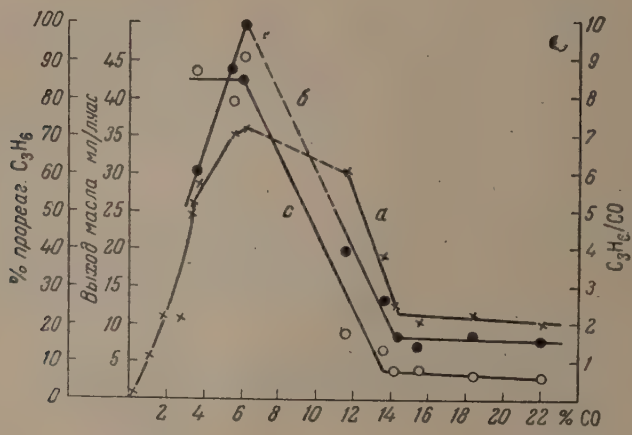
Далее, с повышением содержания окиси углерода выход жидкого конденсата и процент прореагировавшего пропилена начинают резко падать и, начиная с 14% CO и выше, остаются постоянными на довольно низком уровне: 10,6—13 мл/л. час для выхода масла и 14,5—17,3% для прореагировавшего пропилена. Следовательно, в отличие от этилена [4,5] пропилен не вступает в реакцию гидроконденсации с окисью углерода, если содержание последней равно или превышает 14—15%. На фигуре указанные соотношения представлены графически (кривые *а* и *б*).

Из табл. 3 и фигуры (кривая *с*) видно, что объемные отношения прореагировавших компонентов $C_3H_6$/CO и $H_2$/CO совершенно различны в области малых и больших концентраций окиси углерода. В области малых концентраций (до 6%) эти величины имеют значения 7,9—9.1, соответственно, 7,4—9,7, т. е. в среднем 8—9. При концентрациях окиси углерода 14% и выше эти значения скачкообразно падают до 0,6—1,8, соответственно 1,8—2,9. Из табл. 1 видно, что некоторое колебание объемного отношения $C_3H_6/H_2$ в исходных газовых смесях не влияет заметно на наблюдающуюся зависимость процесса от концентрации окиси углерода.

Доля прореагировавшего водорода в процентах остается почти не зависимой от концентрации окиси углерода и имеет значение 85—99. Только для концентрации окиси углерода 14—15% наблюдается некоторое снижение

доли прореагировавшего водорода до 65—74%. Что касается количества прореагировавшей окиси углерода, то оно непрерывно уменьшается с увеличением ее концентрации, однако по абсолютному количеству окись углерода реагирует в области больших концентраций почти в 1,5—2 раза больше, чем при малых концентрациях. Это следует из сравнения в различных опытах произведения доли окиси углерода в исходной газовой смеси на долю прореагировавшей окиси углерода в том же опыте.

Из полученных данных видно, что в области малых и больших кон-




Фиг. 1

центраций окиси углерода имеют место совершенно различные процессы. В первом случае пропилен претерпевает процессы гидроконденсации с окисью углерода и гидрополимеризации, которые усиливаются с ростом содержания окиси углерода в смеси. Здесь проявляется сходство пропилена с этиленом. Во втором случае этот процесс подавляется, в нем принимает участие менее 15% исходного пропилена. Наряду с этим главным образом происходит взаимодействие окиси углерода с водородом, о чем свидетельствует выход масла 110—140 мл/м³ или 10—13 мл/л. час, и особенно отношение объемов прореагировавших окиси углерода и водорода ($H_2/CO \approx 2$). Здесь уже проявляется разница в поведении пропилена, с одной стороны, и этилена—с другой, поскольку последний весьма легко вступает в реакцию гидроконденсации с окисью углерода при большом ее содержании в исходной смеси [4,5]. Это различие, повидимому, обуславливается адсорбционными и пространственными затруднениями в случае пропилена.

**2. Опыты с н. бутиленом.** В табл. 4 приведены данные опытов по гидроконденсации эквимолекулярной смеси н. бутилена с водородом в отсутствие окиси углерода при 190° при атмосферном давлении.

Опыт 173 проведен над стеклянными бусами и является контрольным. Остальные опыты проведены над свежевосстановленными контактами 34 и 35.

Из табл. 4 видно, что в отсутствие окиси углерода процесс гидроконденсации н. бутилена практически не идет. Опыты 171 и 172 проведены со смесями, составленными из бутилена, тщательно очищенного от окиси углерода путем многократного его сжижения и откачки в вакууме несжиженного газового остатка. В этих опытах выход масла 24—26 мл/м³, причем тяжелого масла совсем не получается. В опытах 173 и 174 исходный бутилен специально не очищался от окиси углерода и в них выход масла возрос до 47—58 мл/м³. Таким образом, н. бутилен аналогично этилену и пропилену не вступает в реакцию гидроконденсации в отсутствие окиси

Таблица 4

| Контакт | № опыта | Длительность опыта в час. | Объемная скорость л/л. час | % CO в исходном газе | % контракции | Выход в мл/м³ | | | | Выход масла (т+л) в мл/л. час |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | тяжелое масло (т) | легкое масло (л) | (т+л) | вода | |
| Стеклянные бусы | 173 | 4,0 | 94 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| 34 | 171 | 5,5 | 90 | 0,00 | 57,1 | 0,0 | 23,5 | 23,5 | 0,0 | 2,0 |
| 34 | 172 | 6,0 | 100 | 0,00 | 56,2 | 0,0 | 25,9 | 25,9 | 0,0 | 2,3 |
| 35 | 174 | 24 | 60 | 0,0 | 47 | 6,0 | 51,5 | 57,5 | 4,5 | 3,1 |
| 35 | 175 | 12 | 68 | 0,0 | 55 | 8,7 | 38,5 | 47,2 | 5,3 | 2,7 |
| 35 | 176 | 10,7 | 75 | 2,5 | 53 | 112,7 | 85,5 | 198,2 | 15,0 | 13,5 |

Таблица 5

| Контакт | № опыта | Длительность опыта в час. | Объемная скорость в л/л. час | % CO в исходном газе | Объемное соотношение $C_4H_8 : H_2$ в исходном газе | % контракции | Выход в мл/м³ | | | | Выход масла (т+л) в мл/л. час | Отношение объемов т/л |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | | тяжелого масла (т) | легкого масла (л) | масла (т+л) | воды | | |
| 36 | 177 | 6 | 86 | 5,8 | 0,85 | 61,1 | 106,1 | 283,2 | 389,3 | 28,3 | 30,5 | 0,37 |
| 36 | 178 | 5 | 97 | 5,5 | 0,98 | 67,1 | 158,6 | 377,6 | 536,2 | 37,7 | 48,0 | 0,42 |
| 36 | 179 | 5 | 98 | 4,6 | 1,16 | 63,0 | 149,2 | 373,1 | 522,3 | 44,6 | 46,6 | 0,39 |
| 36 | 180 | 6 | 93 | 13,6 | 1,27 | 57,7 | 144,1 | 32,7 | 176,8 | 78,5 | 15,0 | 4,40 |
| 36 | 181 | 5 | 92 | 14,0 | 1,38 | 54,5 | 160,0 | 39,7 | 199,7 | 103,1 | 16,6 | 4,03 |
| 36 | 182 | 5 | 107 | 15,2 | 1,72 | 53,0 | 116,6 | 68,5 | 185,1 | 68,5 | 18,0 | 1,70 |
| 36 | 183 | 5 | 86 | 5,8 | 0,87 | 64,7 | 84,9 | 235,0 | 319,9 | 42,5 | 26,6 | 0,36 |
| 36 | 184 | 6 | 89 | 4,0 | 1,19 | 60,0 | 41,2 | 310,3 | 351,5 | 20,6 | 28,3 | 0,13 |
| 36 | 185 | 6 | 81 | 6,0 | 1,13 | 63,7 | 52,5 | 375,6 | 428,1 | 22,4 | 31,6 | 0,14 |
| 36 | 186 | 6 | 88 | 5,6 | 1,00 | 61,0 | 34,8 | 382,6 | 417,4 | 41,7 | 33,3 | 0,09 |
| 36 | 187 | 5 | 99 | 12,2 | 1,00 | 57,4 | 89,1 | 222,7 | 311,8 | 59,4 | 28,0 | 0,40 |
| 36 | 188 | 6 | 88 | 14,8 | 1,38 | 50,7 | 76,3 | 97,2 | 173,5 | 104,3 | 13,9 | 0,78 |
| 36 | 189 | 5 | 101 | 15,8 | 1,47 | 53,1 | 72,5 | 145,0 | 217,5 | 79,6 | 20,0 | 0,50 |
| 36 | 190 | 6 | 99 | 5,6 | 1,23 | 58,4 | 80,1 | 277,1 | 357,2 | 43,1 | 32,2 | 0,28 |

углерода. Из данных опыта 176 (табл. 4) видно, что уже наличие 2,5% окиси углерода в бутиленводородной смеси вызывает эту реакцию; выход масла достигает 198,2 мл/м³, причем объемное отношение тяжелого и легкого масла равно 1,32.

В табл. 5—7 приведены результаты опытов по гидроконденсации н. бутилена над одним и тем же контактом 36 в присутствии попеременно небольших (4—6%) и больших (14—15%) концентраций окиси углерода.

Как видно из табл. 5, выход масла при переходе от малых концентраций к большим резко падает, а объемное отношение тяжелого и легкого масла сильно растет. Так, выход масла в опытах 179 и 180—46,6 и 15 мл/л. час, в опытах 183 и 182—26,6 и 18,0 мл/л. час, в опытах 190 и 189—32,2 и 20,0. В этих же опытах объемное отношение тяжелого и легкого масла 0,39 и 4,40; 0,36 и 1,70; 0,28 и 0,50. Из табл. 5 видно, что активность и конденсирующая способность контакта падают по мере его участия в процессе. Это следует также из данных табл. 7 при сравнении степени участия бутилена в реакции для одного и того же интервала концентраций окиси углерода. Так, в опытах 177—178 доли прореагировавшего бутилена 90—94%, в опытах 183—186 процент прореагировавшего бутилена 76—80%,

Таблица 6

| № опыта | Состав исходного газа в объемных % * | | | Состав отходящего газа в объемных % ** | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $C_4H_8$ | $H_2$ | CO | $C_4H_8$ | $H_2$ | CO |
| 177 | 38,4 | 44,7 | 5,8 | 5,8 | 18,9 | 0,0 |
| 178 | 41,3 | 42,2 | 5,5 | 12,4 | 7,2 | 0,0 |
| 180 | 45,8 | 36,2 | 13,6 | 49,2 | 9,2 | 2,4 |
| 181 | 44,5 | 32,1 | 14,0 | 54,0 | 16,4 | 5,6 |
| 182 | 48,2 | 28,3 | 15,2 | 59,2 | 8,8 | 7,2 |
| 183 | 40,0 | 46,0 | 5,8 | 22,8 | 5,6 | 1,6 |
| 184 | 48,0 | 40,3 | 4,0 | 26,5 | 6,9 | 0,0 |
| 185 | 46,0 | 40,6 | 6,0 | 28,4 | 6,4 | 0,0 |
| 186 | 44,0 | 43,8 | 5,6 | 26,4 | 10,0 | 0,0 |
| 187 | 40,6 | 40,0 | 12,2 | 43,2 | 15,0 | 0,0 |
| 188 | 45,4 | 33,0 | 14,8 | 59,2 | 12,0 | 6,4 |
| 189 | 46,4 | 31,7 | 15,8 | 58,0 | 12,2 | 9,2 |
| 190 | 48,6 | 39,4 | 5,6 | 41,6 | 8,0 | 0,4 |

* В исходном и отходящем газе, как правило, содержалось ~1 л $N_2$.
** В отходящем газе содержалось 1—2% $CO_2$.

Таблица 7

| № опыта | % CO в исходной смеси | Прореагировало в % | | | % образовавшегося | | Отношение объемов прореагировавших | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $C_4H_8$ | $H_2$ | CO | $C_4H_{10}$ от прореагировавшего $H_2$ | $C^4H_{10}$ от прореагировавшего $C_4H_8$ | $H_2$ и CO ($H_2$/CO) | $C_4H_8$ и CO ($C_4H_8$/CO) |
| 177 | 5,8 | 94,1 | 83,7 | 100 | 38,8 | 40,2 | 6,82 | 6,59 |
| 178 | 5,5 | 90,2 | 94,4 | 100 | 46,2 | 49,4 | 7,27 | 6,80 |
| 180 | 13,6 | 54,7 | 89,3 | 92,5 | 23,9 | 30,8 | 2,57 | 2,00 |
| 181 | 14,0 | 44,6 | 76,8 | 81,9 | 18,5 | 23,0 | 2,15 | 1,73 |
| 182 | 15,2 | 42,1 | 85,7 | 77,8 | 12,4 | 14,7 | 2,04 | 1,73 |
| 183 | 5,8 | 79,8 | 95,8 | 88,1 | 32,1 | 44,3 | 8,43 | 6,10 |
| 184 | 4,0 | 78,2 | 93,2 | 100 | 45,3 | 45,5 | 9,40 | 9,39 |
| 185 | 6,0 | 77,5 | 93,3 | 100 | 39,9 | 42,8 | 6,35 | 5,92 |
| 186 | 5,6 | 76,4 | 91,0 | 100 | 33,5 | 39,7 | 7,16 | 6,04 |
| 187 | 12,2 | 54,9 | 84,1 | 100 | 22,7 | 34,2 | 2,76 | 1,83 |
| 188 | 14,8 | 35,5 | 82,1 | 78,7 | 12,9 | 21,5 | 2,32 | 1,38 |
| 189 | 15,8 | 42,4 | 75,5 | 73,3 | 10,6 | 13,0 | 2,07 | 1,69 |
| 190 | 5,6 | 64,1 | 72,6 | 96,8 | 28,8 | 33,3 | 6,65 | 5,75 |

в опыте 190—64%. Однако при переходе от малых концентраций окиси углерода к большим эта доля значительно меньше; в опытах 180—182 42—54%, в опытах 188—189 35,5—42,4%. Промежуточное положение занимает опыт 187, в котором исходная газовая смесь содержала 12,2% окиси углерода, т. е. характеризуется промежуточным значением концентрации окиси углерода. В этом опыте выход масла составляет 28,0 мл/л. час, а доля прореагировавшего бутилена 55%. Области различных концентраций окиси углерода различаются отношением прореагировавших компонентов $H_2$/CO и $C_4H_8$/CO. В интервале малых концентраций эти отношения равны 6—9, в интервале больших — их значения колеблются около 2.

Таким образом, закономерность, выявленная для пропилена, наблюдается и в случае н. бутилена. Концентрация окиси углерода оказывает сильное влияние на реакцию гидроконденсации олефина, причем при содержании 15% окиси углерода этот процесс подавляется в значительной степени. Причины этого явления, как и для пропилена, лежат, вероятно, в трудности адсорбционного и пространственного характера. Этот вопрос представляет особый интерес и требует дополнительного исследования.

## ВЫВОДЫ

1. Исследовалось влияние концентрации окиси углерода на процесс ее гидроконденсации с пропиленом и н. бутиленом.
2. Установлено, что в отсутствие окиси углерода гидроконденсации пропиленоводородной и бутиленводородной смесей не происходит.
3. Наибольшая скорость реакции гидроконденсации пропилена и бутилена с окисью углерода происходит при наличии 6—8% последней в исходной газовой смеси.
4. При содержании в исходной смеси окиси углерода 15—20% процесс гидроконденсации с пропиленом и бутиленом резко тормозится в отличие от подобного процесса с участием этилена.

Институт органической химии
Академии Наук СССР

Поступило
20.V.1951

## ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Т. Эйдус, Н. Д. Зелинский, Н. И. Ершов и М. И. Батуев, Изв. АН СССР, ОХН **6**, 731 (1951).
2. Н. Д. Зелинский, Я. Т. Эйдус, К. В. Пузицкий и М. И. Батуев, Изв. АН СССР, ОХН **6**, 647 (1950).
3. Я. Т. Эйдус, Н. Д. Зелинский, Н. И. Ершов и М. И. Батуев, Изв. АН СССР, ОХН **4**, 377 (1950); Я. Т. Эйдус, Н. Д. Зелинский и Н. И. Ершов, ДАН **60**, 4, 599 (1948).
4. Я. Т. Эйдус, Н. Д. Зелинский и К. В. Пузицкий, Изв. АН СССР, ОХН **1**, 110 (1949); Я. Т. Эйдус и К. В. Пузицкий, ДАН **54**, 1, 35 (1946).
5. Я. Т. Эйдус, Н. Д. Зелинский и К. В. Пузицкий, Изв. АН СССР, ОХН **3**, 326 (1949).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1952, № 1

А. П. МЕЩЕРЯКОВ и Л. В. ПЕТРОВА

# ОБ ОТЩЕПЛЕНИИ ЭЛЕМЕНТОВ ГАЛОИДОВОДОРОДНЫХ КИСЛОТ ОТ МОНОГАЛОИДОПРОИЗВОДНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ РЯДА $C_nH_{2n+2}$

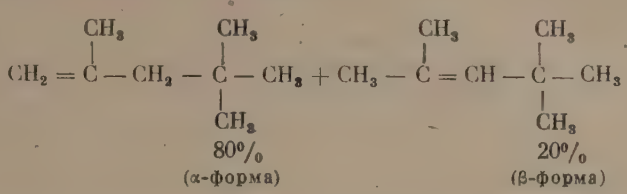
Правило Марковникова [1] о порядке присоединения элементов галоидоводородных кислот к углеводородам ряда $C_nH_{2n}$, по которому «галоид присоединяется к наименее гидрогенизированному углю, т. е. такому, который наиболее подвержен влиянию других углеродных атомов», подтверждено многочисленными фактами и общепризнано. Имеющиеся в литературе указания [2] о частичном изменении порядка присоединения HBr к изобутилену, триметилэтилену и изопропилэтилену в ледяной уксусной кислоте, вопреки правилу Марковникова, объясняются наличием следов перекисей, определяющих подобную аномалию. По данным Делакра [3], 3,3-диметил-бутен-1, присоединяя HBr, дает первичный, вместо ожидаемого вторичного бромюра, что также было объяснено влиянием следов перекисей. Уитмор и Гомейер [4] показали, что 4,4-диметил-1-пентен присоединяет HBr вопреки правилу Марковникова. Это единственный случай присоединения HBr к олефину вопреки правилу Марковникова, если считать, что в данном случае отсутствовали перекиси.

Марковников [8] установил, что при выделении галоидоводородов из галоидгидринов спиртов необходимый водород выделяется — отщепляется не от углеродного атома, с которым связан галоид, а от соседнего. Правило это также подтверждено многочисленными фактами не только в случае моногалоидных соединений, но также, как это доказано Эльтековым [5], и для полигалоидных соединений.

Вывод Марковникова о том, что «при выделении элементов галоидоводородной кислоты из частицы спиртового галоидгидрина они всегда выделяются от соседних углей, причем наименее гидрогенизированный углерод, находясь даже в одинаковых условиях соседства с другими, наиболее гидрогенизированными, наименее способен терять водород», оказался ошибочным в последней своей части. Поводом для этого послужила недостаточность экспериментальных данных, полученных Марковниковым при изучении им отщепления HJ от 2-иод-3-метилбутана под действием спиртового едкого кали. Как известно, Зайцев [6], основываясь на большом количестве фактов, пришел к противоположному выводу — «при условии соседства с паем углерода, связанным с иодом, нескольких различно гидрогенизированных углеродов наиболее способен терять свой водород наименее гидрогенизированный». Вагнер [7] на примерах отщепления HJ от 2-иодбутана, 2-иод-2-метилбутана и вторичного гексильного иодюра действием спиртовым едким кали показал, что правило Зайцева выражает только преобладающее направление реакции. В тех случаях, где Вагнером констатировано двойственное выделение иодистого водорода, атом углерода, соединенный с иодом, находится в соседстве с метилом и метиленом. Но если атом иода находится у углерода, соединенного, с одной стороны, с метилом, а с другой стороны, с группой CH, то, по Фаворскому [8], «с большой вероятностью можно допустить, что в послед-

нем случае водород иодистого водорода будет выделяться исключительно из группы CH». Однако следует отметить, что и эти дополнения правила Зайцева были выведены на основе фактов, полученных при изучении галоидгидринов парафиновых углеводородов, не содержащих четвертичных углеродных атомов.

Как известно, диизобутилен, впервые полученный Бутлеровым [9], является смесью 80% 2, 4, 4-триметил-4-пентена (α-форма) и 20% 2, 4, 4-триметил-3-пентена (β-форма):




Бутлеров [9] при окислении диизобутилена 5%-ным раствором $KMnO_4$ получил оксоктенолспиртоокись (призматические иглы с т. пл. 49,5°) и триметилуксусную кислоту, которые образуются только из β-формы диизобутилена.

На основании количества оксоктенола и триметилуксусной кислоты, получаемых при окислении диизобутилена по Вагнеру [7] и Прилежаеву [10], мы делали вывод о количестве β-формы в диизобутилене, получаемом разными методами. При отщеплении HCl (J) от 2Cl (Br, J) 2, 4, 4-триметилпентана, по Зайцеву, мы должны были получить главным образом β-форму диизобутилена.

Обработав спиртовым едким кали 2Cl(J) 2, 4, 4-триметилпентан, мы получили, как показывают ниже описываемые опыты, главным образом α-форму диизобутилена, т. е. элементы галоидоводородных кислот отщепляются от данного галоидгидрина вопреки правилу Зайцева: отщепление водородного атома идет главным образом от наиболее гидрогенизированного углеродного атома, т. е. от метильной, а не от метиленовой группы галоидгидрина. Этот факт интересен как один из примеров решительного изменения порядка отщепления элементов галоидоводородных кислот в зависимости от изменения химического строения молекулы галоидгидрина, а отсюда изменения характера взаимного влияния атомов, образующих молекулу. Определяется ли это свойство 2Cl( J) 2,4,4-триметилпентана отщеплять HCl (J), вопреки правилу Зайцева, наличием только четвертичного углеродного атома или неопентильной группой?

По Марковникову [1] следует, что между дегидратацией и отщеплением галоидоводорода от галоидгидринов этих спиртов имеется сходство. «Все, что было говорено о выделении воды, вполне применяется и к выделению галоидоводородной кислоты». Действительно, это подтверждается фактами: при дегидратации над кислым катализатором диметилнеопентилкарбинола, как показано Уитмором [11], образуется смесь диизобутиленов, в которой содержится 80% α-формы и 20% β-формы. По сравнению с данным дегидратации диметилнеопентилкарбинола, в нашем случае при действии на 2Cl(J) 2, 4, 4-триметилпентана спиртовым едким кали β-форма диизобутилена образуется в небольшом количестве и в случае 2J 2, 4, 4-триметилпентана ее образуется еще меньше.

При дегидратации 2, 2, 3-триметилпентанола-3, по данным Уитмора, образуется 80% нормального продукта дегидратации, т. е. 2, 2, 3-триметил-3-пентена. По нашим данным, примерно такое же количество этого олефина получается при отщеплении галоидоводорода действием спиртовой щелочи на галоидгидрин указанного спирта, из чего следует, что в галоидгидрине при соседстве галоида с метильной группой и с четвертичным углеродным атомом (третичный бутил) элементы галоидоводородной кислоты отщепляются по правилу Зайцева — Вагнера. Однако в

2Cl(J)2, 4, 4-триметилпентане неопетильная группа действует особым образом, делая более реакционноспособным водород метильной, а не метиленовой группы, что и проявляется в образовании преобладающего количества α-формы диизобутилена при отщеплении HCl от вышеуказанного галоидгидрина.

Для исследования нами был взят диизобутилен, полученный следующими способами:

1) из изобутилового спирта под действием 63%-ной серной кислоты [12];

2) одночасовым нагреванием на водяной бане третичнобутилсерной кислоты, полученной насыщением на холоду двух объемов 63%-ной серной кислотой одним объемом жидкого изобутилена; выход диизобутилена с т. кип. 100—105° 62—63% и триизобутилена с т. кип. 176—179° 37—38%;

3) отщеплением элементов галоидоводородных кислот спиртовым едким кали от 2Cl (J) 2, 4, 4-триметилпентана.

Галоидгидрины получались насыщением диизобутилена (при охлаждении льдом) газообразными HCl(HJ).2Cl 2, 4, 4-триметилпентан имел: т. кип. 144—150°; $d_4^{20}$ 0,8723; $n_D^{20}$ 1,4395; вычислено $MR_D$ 44,01; найдено $MR_D$ 43,70; 2J 2, 4, 4-триметилпентан имел: т. кип. 82°/15 мм; $d_4^{20}$ 1,2866; $n_D^{20}$ 1,4919; вычислено $MR_D$ 51,9; найдено $MR_D$ 52,4.

Свойства исходных диизобутиленов даны в табл. 1.

Таблица 1

| № по пор. | Исходный диизобутилен | Т. кип. в °С | $d_4^{20}$ | $n_D^{20}$ | Найдено $MR_D$ | Вычислено $MR_D$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Диизобутилен, полученный из изобутилового спирта и 63%-ной $H_2SO_4$ . . . . . | 100—104,5 | 0,7211 | 1,4069 | 38,32 | 38,67 |
| 2 | Диизобутилен, полученный отщеплением HCl от 2Cl 2,4,4-триметилпентана . . . . | 100—102,5 | 0,7193 | 1,4091 | 38,57 | 38,67 |
| 3 | Диизобутилен, полученный отщеплением HJ от 2J 2,4,4-триметилпентана . . . . . | 100—105 | 0,7306 | 1,4112 | 38,13 | 38,67 |
| 4 | Диизобутилен Бутлерова . . . . . | 100—105 | 0,7129 | 1,4095 | 38,95 | 38,67 |

При окислении диизобутилена 1%-ным раствором $KMnO_4$ по Вагнеру [7] и Прилежаеву [10] определялось количество оксоктенола — спиртоокиси и триметилуксусной кислоты, которые, как указывалось выше, образуются только при окислении β-формы диизобутилена:

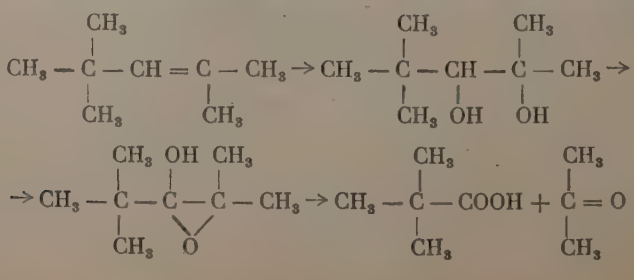


Таблица 2

| № по пор. | Наименование исходного продукта | Диизобутилен, взятый в реакцию, в г | Диизобутилен, не вошедший в реакцию, в г | Получено в г: фракция с т. кип. 175—179° оксоктенола | Получено в г: триметилуксусная кислота | Получено в г: гликоль | Окисленный диизобутилен в г | Выход оксоктенола на взятый в реакцию диизобутилен в % | Выход оксоктенола на окисленный диизобутилен в % | % β-формы в исходном диизобутилене |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Диизобутилен, полученный из изобутилового спирта и 63%-ной $H_2SO_4$ . . | 21 | 17,28 | 0,42 | 1,00 | 0,50 | 3,72 | 2,30 | 8,8 | 6,70 |
| 2 | Диизобутилен, полученный отщеплением HCl от 2Cl 2,4,4-триметилпентана . . . . . | 21 | 17,20 | 1,15 | 1,00 | 1,00 | 3,80 | 4,25 | 23,5 | 10,00 |
| 3 | Диизобутилен Бутлерова . . . . . | 36,4 | 10,2 | 4,7 | 3,00 | 3,00 | 26,2 | 10,00 | 14,00 | 19,00 |

Результаты опытов по окислению диизобутиленов даны в табл. 2, из которой видно, что диизобутилен, получаемый из изобутилового спирта действием 63%-ной серной кислоты, содержит наименьшее количество β-формы диизобутилена, так как она под влиянием серной кислоты изомеризуется в 2, 3, 4- и 2, 2, 3-триметилпентены [12].

При отщеплении элементов галоидоводородной кислоты от 2Cl 2,4,4-триметилпентана образуется 10% β-формы диизобутилена, т. е. в два раза меньше по сравнению с количеством ее в диизобутилене Бутлерова. а в случае 2J 2, 4, 4-триметилпентана при отщеплении HJ также получается небольшое количество β-формы, так как при окислении были констатированы только следы оксоктенола, что и подтверждает факт отщепления HCl и HJ от указанных галоидгидринов, вопреки правилу А. М. Зайцева.

Во всех опытах окисления диизобутилена 1%-ным раствором $KMnO_4$ был получен оксоктенол (спиртоокись), представляющий собой прозрачные призматические иглы с т. пл. 49—51°.

Анализ оксоктенола

Найдено %: C 66,85; 66,63; H 11,29; 11,30
$C_8H_{16}O_2$ Вычислено %: C 66,66; H 11,11

Определение числа гидроксильных групп в оксоктеноле по Чугаеву—Церевитинову:

Найдено %: OH 10,8
$C_8H_{16}O_2$ Вычислено %: OH 11,8

Кроме оксоктенола, в продуктах окисления получены в незначительных количествах триметилуксусная кислота и гликоль. Температура кипения триметилуксусной кислоты 162—164°.

Константы гликолевой фракции: т. кип. 170—180°; $d_4^{20}$ 0,9033; вычислено $MR_D$ 40,68; процент гидроксильных групп 20; $n_D^{20}$ 1,4249; найдено $MR_D$ 40,78; вычислен процент OH — 23.

## ВЫВОДЫ

1. Доказано, что при отщеплении элементов галоидоводородных кислот спиртовым едким кали от галоидгидринов диметилнеопентилкарбинола [2Cl(J) 2, 4, 4-триметилпентан] водород, необходимый для образования галоидоводорода, отщепляется от наиболее гидрогенизированного углеродного атома из метильной, но не метиленовой группы, т. е. в данном случае вопреки правилу Зайцева.

2. Это отклонение от правила Зайцева о порядке отщепления элементов галоидоводородных кислот от моногалоидопроизводных углеводородов ряда $C_nH_{2n+2}$ является пока единственным исключением, объясняющимся наличием неопентильного радикала, так же как единственным исключением является присоединение бромистого водорода к неопентилэтилену, вопреки правилу Марковникова.

3. Количество β-формы в диизобутилене зависит от условий его получения. Диизобутилен, получаемый по Бутлерову, содержит наибольшее количество β-формы ($\sim$ 20%) и значительно меньшее количество ее получается при отщеплении HCl при помощи спиртовой щелочи от 2Cl 2,4,4-триметилпентана ($\sim$ 10%) и от 2J 2, 4, 4-триметилпентана.

Институт органической химии
Академии Наук СССР

Поступило
24.V.1951

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Марковников, Материалы по вопросу о взаимном влиянии атомов в химических соединениях, 96, Казань, 1869.
2. Ogonowsky, Ber. **36**, 1988 (1903).
3. Delacr, Bull. Acad. roy. Belg. 7 (1906); Chem. Soc. Abs. **90** (1), 476 (1906).
4. Whitmore a. Homeyer, J. Am. Chem. Soc. **55**, 4555 (1933).
5. А. П. Эльтеков, ЖРФХО **9**, 386 (1877).
6. А. М. Зайцев, ЖРФХО **7**, 289 (1875).
7. Е. Е. Вагнер, К реакциям окисления напредельных углеродных соединений, **47**, Варшава, 1888.
8. А. Е. Фаворский, Избранные труды, М.—Л., 1940, стр. 70.
9. А. М. Бутлеров, ЖРФХО **9**, 41 (1877); **14**, 199 (1882).
10. Н. А. Прилежаев, ЖФРХО **39**, 769 (1907).
11. F. Whitmore a. Menier, J. Am. Chem. Soc. **55**, 372 (1933).
12. А. П. Мещеряков, М. И. Батуев и А. Д. Петров, Изв. АН СССР, ОХН **3**, 282 (1950).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1952, № 1

М. Г. ГОНИКБЕРГ, А. Е. ГАВРИЛОВА, Б. А. КАЗАНСКИЙ

# ИЗОМЕРИЗАЦИЯ АЛКАНОВ В ПРИСУТСТВИИ $AlCl_3$ ПОД ДАВЛЕНИЕМ ВОДОРОДА

## СООБЩЕНИЕ 1. ИЗОМЕРИЗАЦИЯ Н. ГЕКСАНА

Изомеризация н. гексана в присутствии хлористого алюминия впервые исследована Молдавским с сотрудниками [1]; ими было установлено наличие индукционного периода при изомеризации, а также промотирующее действие HCl. В последующей работе Молдавского и Низовкиной по изомеризации пентана [2] была получена гексановая фракция, исследование которой показало высокое содержание 2,2-диметилбутана [3]. Следует отметить работу Петрова, Мещерякова и Андреева [4], а также исследование Молдавского, Кобыльской и Лившиц [5] по изомеризации алканов под давлением водорода в присутствии $AlCl_3$. Этими и другими последующими работами [6] было показано, что изомеризацию алканов в присутствии $AlCl_3$ целесообразно проводить под давлением водорода для подавления побочных реакций. Однако систематического изучения влияния величины этого давления на направление и скорость изомеризации до настоящего времени не проводилось. Установлено лишь, что замена водорода азотом не устраняет крекинга и образования так называемого «нижнего слоя». Установлено также, что изомеризация происходит лишь при наличии хотя бы небольшого количества влаги или HCl, причем в некоторых исследованиях применялись эквимолекулярные количества $AlCl_3$ и HCl. Весьма существенно, что при проведении изомеризации н. гексана под давлением водорода (порядка десятков атмосфер) катализатор остается кристаллическим и продолжительность действия его значительно увеличивается. Наконец, в последнее время установлено [6], что добавление к алканам цикланов, а также небольших количеств бензола резко подавляет крекинг. В этом же направлении действует и добавление порошкообразного металлического алюминия в состав катализатора. Таковы наиболее существенные черты изомеризации н. гексана в присутствии $AlCl_3$ под давлением, известные до настоящего времени.

В настоящей работе проведено исследование изомеризации н. гексана в присутствии водорода при давлениях до 1500 атм. Исследование проводилось с техническим хлористым алюминием и н. гексаном, очищенным от незначительных примесей непредельных и ароматических углеводородов, методом адсорбционной хроматографии. Физические константы очищенного н. гексана: $d_4^{20}$ 0,6594; $n_D^{20}$ 1,3750; литературные данные [7]: $d_4^{20}$ 0,65937; $n_D^{20}$ 1,37486.

Температура кипения очищенного гексана 68,4—68,8° (при перегонке на колонке эффективностью 30 теоретических тарелок 3% гексана отгонялись в интервале 68,1—68,4° при 760 мм). Температура кипения н. гексана по литературным данным [7] 68,74°.

Проведенные в одинаковых условиях параллельные опыты с гексаном до и после его очистки показали, что содержание в н. гексане небольших примесей непредельных и ароматических углеводородов не оказывает

сколько-нибудь заметного влияния на скорость изомеризации в отсутствие крекинга.

Изомеризация осуществлялась в качающемся реакторе из нержавеющей стали емкостью 150 мл. В реактор загружали н. гексан (60 г) и расчетное количество $AlCl_3$ (кусочками размером 2—4 мм), после чего в него подавали водород из баллона под давлением до 140 атм. Для проведения опытов при более высоких давлениях в реактор загружалось рассчитанное количество $AlCl_3$, а также н. гексан до половины высоты реактора; после подачи в реактор водорода (140 атм) давление в нем повышалось подкачиванием н. гексана при помощи насоса (до 500 атм). Еще более высокие давления достигались подачей гексана в реактор из пережимного баллона при помощи компрессора сверхвысокого давления. Такая методика была принята для предотвращения растворения в водороде больших количеств компрессорной смазки, растворимость которой в сжатом газе быстро возрастает с увеличением давления.

В наших опытах при $p > 140$ атм количество водорода в реакторе составляло $\sim 10$ л (при приведении к 760 мм рт. ст. и 0° С) и обеспечивало насыщение гексана растворенным газом при давлениях до 400—500 атм (см. [8]). При давлениях порядка 1000 атм и выше полученный раствор водорода в гексане был, очевидно, ненасыщенным. После подачи давления производился нагрев качающегося реактора надетой на него цилиндрической электропечью. Давление вначале несколько понижалось за счет растворения водорода в гексане, а затем начинало повышаться. Температура опыта и соответствующее давление достигались в течение 30—35 мин., после чего температура поддерживалась на заданном уровне до окончания опыта; по истечении необходимого времени нагрев прекращался и реактор охлаждался льдом.

Вначале нами были проведены опыты нагревания н. гексана с $AlCl_3$ под высоким давлением самого жидкого гексана в отсутствие водорода (см. табл. 1). В этих опытах в продуктах реакции было установлено наличие ниже- и вышекипящих углеводородов (по отношению к гексановой фракции), а также темного нижнего слоя, что свидетельствовало о протекании значительного крекинга. После отделения прозрачный верхний слой промывали разбавленным раствором NaOH, сушили $CaCl_2$ и разгоняли. Нижний слой разлагали льдом, экстрагировали эфиром, промывали, сушили и отгоняли растворитель.

Таблица 1

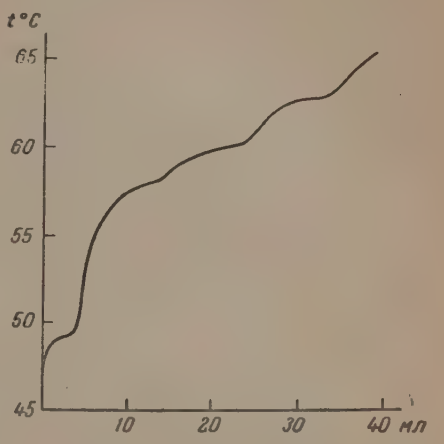
**Изомеризация н. гексана под давлением в отсутствие водорода**

| № по пор. | Весовое соотношение $\frac{AlCl_3}{н.\ C_6H_{14}}$ | Давление в атм. | Температура в °С | Время в час. | Выход в % от загрузки | | Состав верхнего слоя (в %) | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | верхнего слоя | нижнего слоя | н. $C_6$ | изо-$C_6$ | $>C_6$ | $<C_6$ |
| 1 | 0,35 | 900 | 72 | 2 | 90 | 0,3 | 98,0 | — | — | — |
| 2 | 0,50 | 1600 | 87 | 5 | 81 | 2,8 | 43,3 | 21,0 | 6,8 | 28,9 |
| 3 | 0,50 | 1650 | 100 | 5 | 46 | 8,6 | 6,4 | 14,3 | 16,8 | 62,5 |

Примечание: н. $C_6$—н. гексан; изо-$C_6$—изомеры гексана (фр. с т. кип. 47—66°) $>C_6$—фр. с т. кип. больше 70°; $<C_6$—фр. с т. кип. меньше 47° (по разности).

Данные табл. 1 свидетельствуют о том, что изомеризация н. гексана под давлением в отсутствие водорода сопровождается значительным крекингом.

Последующие опыты проведены с н. гексаном и $AlCl_3$ в присутствии водорода. При этом оказалось, что при достаточно высоких давлениях водорода (и соответствующих им концентрациях растворенного водорода в гексане) образования нижнего слоя не наблюдается. Жидкие продукты реакции содержат лишь гексановую фракцию*. Катализатор внешне не изменяется. Прозрачный бесцветный продукт реакции промывали и сушили, после чего разгоняли на ректификационной колонке эффективностью 30 теоретических тарелок. Эта колонка позволяла вполне удовлетворительно отделить 2,2-диметилбутан (т. кип. 49,7°) от остальных изомеров: 2,3-диметилбутана (т.кип. 58,0°), 2-метилпентана (т. кип. 60,3°) и 3-метилпентана (т. кип. 63,3°), но не могла обеспечить количественного разделения других изомеров (фиг. 1). О суммарном выходе изомеров мы судили по количеству суммарной фракции с т. кип. 47—66°, отнесенной к количеству разогнанного жидкого продукта реакции. Данные о скорости изомеризации н. гексана под давлением водорода 75—95 атм при 100° и весовом соотношении $AlCl_3$/н. гексан, равном 0,1—0,5 и 1,0, приведены в табл. 2.




Фиг. 1. Кривая разгонки изомеров гексана, опыт 7 (табл. 2) при $P = 745{,}7$ мм рт. ст. (0°)

Таблица 2

**Скорость изомеризации н.гексана при 100° под давлением водорода**

| № по пор. | Весовое соотношение $\frac{AlCl_3}{н.\ C_6H_{14}}$ | Давление в атм. | Время в час. | Выход жидких продуктов в % от загрузки | Выход изомеров гексана (фр. с т. кип. 47—66°) в % к жидким продуктам |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0,1 | 75 | 6,5 | 95 | 10,0 |
| 2 | 0,5 | 80 | 3,0 | 95 | 21,4 |
| 3 | 0,5 | 85 | 7,0 | 89 | 58,4 |
| 4 | 0,5 | 95 | 7,0 | 87 | 54,0 |
| 5 | 0,5 | 85 | 10,0 | 94 | 75,3 |
| 6 | 1,0 | 90 | 1,5 | 90 | 11,2 |
| 7* | 1,0 | 75 | 3,0 | 86 | 68,7 |
| 8 | 1,0 | 90 | 4,0 | 83 | 80,1 |
| 9 | 1,0 | 92 | 16,5 | 85 | >91,0 |

* Опыт проведен с добавкой 0,5% бензола.

Рассмотрение данных табл. 2 приводит к следующим выводам:

1. Увеличение количества катализатора резко повышает скорость изомеризации.

* При разгрузке реактора обычно имели место потери 3—5 г продукта (до 8%) за счет удержания его хлористым алюминием, а также заполнения полой пружины манометра.

2. В процессе изомеризации наблюдается вначале возрастание, а затем постепенное уменьшение скорости изомеризации; в самом начале процесса скорость изомеризации относительно низка (см. опыт 6), что подтверждает известный факт наличия индукционного периода реакции изомеризации. Влияние давления и температуры на скорость изомеризации н. гексана в присутствии $AlCl_3$ и водорода иллюстрируется данными, приведенными в табл. 3.

Таблица 3

**Влияние давления и температуры на скорость изомеризации н.гексана в присутствии водорода** $\left(\frac{AlCl_3}{\text{н.гексан}} = 0{,}5\right)$

| № по пор. | Давление в атм. | Температура в °С | Время в час. | Выход жидких продуктов в % от загрузки | Выход изомеров гексана (фр. с. т. кип. 47—66°) в % к жидким продуктам |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 85 | 100 | 7 | 89 | 58,4 |
| 2 | 210 | 100 | 7 | 86 | 25,0 |
| 3 | 430 | 100 | 6 | 89 | 8,5 |
| 4 | 1450 | 100 | 13 | 95 | 5,5 |
| 5 | 1000 | 80 | 13 | 94 | 4,5 |
| 6 | 1500 | 125 | 6 | 91 | 35,6 |

Из рассмотрения данных табл. 3 следует, что увеличение давления при изомеризации н. гексана в присутствии водорода резко снижает скорость изомеризации. Повышение температуры в этих условиях весьма значительно ускоряет изомеризацию (при постоянном давлении).

Наконец, нами было установлено, что добавление к н. гексану небольших количеств бензола оказывает существенное ингибирующее действие на крекинг н. гексана в присутствии $AlCl_3$ и позволяет снизить давление водорода, необходимое для проведения изомеризации. Так добавка 0,5% бензола позволяет проводить изомеризацию н. гексана без существенного крекинга при 68 атм., а добавка 10% бензола — при 35 атм. С другой стороны, скорость изомеризации н. гексана в отсутствие крекинга не претерпевает значительного изменения в результате добавления небольших количеств бензола.

Указанные закономерности, наблюдаемые при изомеризации н. гексана под давлением водорода, свидетельствуют о том, что этот процесс, в отличие от крекинга не ингибируется небольшими количествами алкилирующихся добавок. Наличие индукционного периода и максимума скорости изомеризации может быть объяснено тем, что скорость этого процесса определяется по меньшей мере двумя последовательными реакциями [9]. Наконец, установленное нами уменьшение скорости изомеризации с повышением давления водорода делает весьма вероятным предположение, что изомеризация н. гексана в одной из своих промежуточных стадий связана с выделением водорода*. В случае протекания такой промежуточной стадии реакции повышение давления водорода оказывает тормозящее действие на процесс изомеризации по следующим причинам: во-первых, оно приводит к увеличению концентрации растворенного водорода и тем самым уменьшает равновесную концентрацию образую-

* В пользу этого предположения свидетельствуют данные о выделении небольших количеств водорода в начальной стадии изомеризации бутана [10].

щегося промежуточного продукта. Во-вторых, при достаточно высоких давлениях начинает сказываться и влияние давления как физического фактора на самую величину константы равновесия этой промежуточной стадии реакции, протекающей с увеличением объема. Следует отметить, что решение вопроса о механизме изомеризации алканов под высоким давлением водорода требует тщательного изучения роли продуктов крекинга, образование которых ( в небольших количествах) при этих условиях не может быть полностью исключено.

Обратимся теперь к рассмотрению состава изомеров, полученных в настоящем исследовании. Из приведенных выше данных следует, что при соответствующих условиях изомеризация н. гексана может быть проведена более чем на 80%. При этом оказалось, что содержание 2,2-диметилбутана значительно возрастает в заключительной стадии изомеризации и сопровождается уменьшением содержания 2-метилпентана.

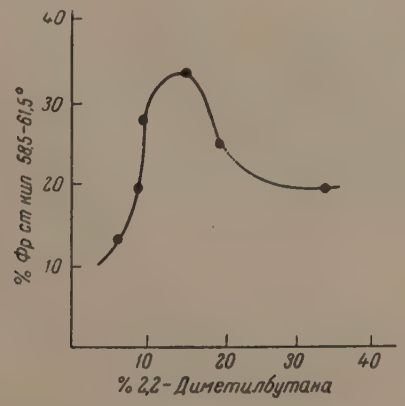
В табл. 4 приведены некоторые результаты разгонки (содержание фракций с т. кип. 47—54° и 58,5—61,5°) жидких продуктов реакции во всех опытах, в которых была достигнута степень изомеризации выше 50%. Фракция с т. кип. 47—54° представляет собой 2,2-диметилбутан, достаточно хорошо отделяющийся от остальных изомеров; фракция с т. кип. 58,5—61,5° содержит преимущественно 2-метилпентан.

Таблица 4

**Выход продуктов изомеризации (в % к весу жидких продуктов реакции)**

| № по пор. | Фр. с т. кип. 47—66° | В том числе | |
|---|---|---|---|
| | | Фр. 47—54° | Фр. 58,5—61,5° |
| 1 | 54,0 | 6,0 | 12,9 |
| 2 | 68,6 | 8,5 | 19,4 |
| 3 | 68,7 | 8,7 | 19,6 |
| 4 | 75,3 | 9,2 | 28,1 |
| 5 | 93,0 | 14,8 | 33,8 |
| 6 | 80,1 | 18,5 | 25,0 |
| 7 | >91,0 | 31,5 | 19,2 |

Из данных табл. 4 очевидно, что содержание фракции с т. кип. 58,5—61,5° проходит через явно выраженный максимум при определенном содержании 2,2-диметилбутана* (фиг. 2).




Фиг. 2. Соотношение содержания 2,2-диметилбутана (фр. с т кип. 47—54°) и фр. с т. кип. 58,5—61,5° в жидком продукте реакции (табл. 5)

* Столь же определенный максимум обнаруживает и количество фракции с т. кип. 56—61,5°, содержащей преимущественно 2-метилпентан и 2,3-диметилбутан.

Эти данные приводят к заключению, что образование 2-метилпентана является промежуточной стадией при изомеризации н. гексана; изомеризация 2-метилпентана, повидимому, приводит к последующему образованию 2,2-диметилбутана. Роль остальных изомеров (2,3-диметилбутана и 3-метилпентана) и место их в схеме ступенчатой изомеризации н. гексана требуют дополнительного детального изучения. В последнее время в зарубежной литературе появились данные, подтверждающие вывод о ступенчатой изомеризации н. гексана [11].

## ВЫВОДЫ

1. Подтверждено, что изомеризация н. гексана в присутствии $AlCl_3$ под повышенным давлением водорода позволяет свести до минимума крекинг и полностью избежать образования так называемого «нижнего слоя» в продуктах реакции. Получены суммарные выходы изомеров гексана, превышающие 80% от количества исходного н. гексана.

2. Установлено, что повышение давления водорода снижает скорость изомеризации н. гексана.

3. Установлено, что изомеризация н. гексана носит ступенчатый характер, причем 2-метилпентан, повидимому, является промежуточным продуктом при образовании 2,2-диметилбутана.

4. Высказаны некоторые общие предположения о механизме изомеризации н. гексана в присутствии $AlCl_3$ под давлением водорода.

В работе принимали участие чертежник-конструктор Опекунов и механик Кузнецов.

Институт органической химии
Академии Наук СССР

Поступило
25.V.1951

## ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Л. Молдавский, М. В. Кобыльская, С. Е. Лившиц, ЖОХ 5, 1791 (1935).
2. Б. Л. Молдавский, Т. Низовкина, ЖОХ 10, 1183 (1940).
3. Б. Л. Молдавский, Е. Небылова, Т. Низовкина, ЖОХ 14, 343 (1944).
4. А. Д. Петров, А. П. Мещеряков, Д. Н. Андреев, ЖОХ 5, 972 (1935).
5. Б. Л. Молдавский, М. В. Кобыльская, С. Е. Лившиц, ЖОХ 6, 616 (1936).
6. См. Advances in catalysis and related subjects, vol. I, 1948, 244—252.
7. A. Forziati, A. R. Glasgow, C. B. Willingham, F. D. Rossini, J. Res. Nat. Bur. Stand. 36, 129 (1946).
8. K. Frolich, E. J. Tauch, I. I. Hogan, A. A. Peer, Ind. Eng. Chem. 23, 548 (1931).
9. А. В. Раковский, Z. phys. Chem. 57, 321 (1907).
10. H. S. Bloch, H. Pines, L. Schmerling, J. Am. Chem. Soc. 68, 153 (1946).
11. B. L. Evering. R. C. Waugh, Ind. Eng. Chem. 43, 1820 (1951).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1952, № 1

Л. Х. ФРЕЙДЛИН и А. М. ЛЕВИТ

# КИНЕТИКА ДЕГИДРАТАЦИИ СПИРТОВ В ПРИСУТСТВИИ ТРЕХЗАМЕЩЕННОГО ФОСФАТА КАЛЬЦИЯ

К наиболее активным и избирательно действующим катализаторам дегидратации спиртов относятся окиси алюминия [1], вольфрама [2] и тория [3]. Особенно широкое применение в химической практике получила окись алюминия. Мало исследованы и почти совсем не применяются весьма доступные и легко приготовляемые фосфатные катализаторы. Так, например, в литературе имеются лишь краткие указания на дегидратирующее действие трехзамещенного фосфата кальция. Аллардайс [4] исследовал дегидратацию изопропилового спирта, а Шваб [5]— этилового спирта над трехзамещенным фосфатом кальция. Мы с успехом применили трехзамещенный фосфат кальция в качестве катализатора дегидратации муравьиной кислоты [6].

В данной работе изучалась кинетика дегидратации ряда спиртов: этилового, первичного пропилового, н. бутилового, вторичного пропилового и изобутилового в присутствии этого же катализатора. Полученные нами данные показывают, что трехзамещенный фосфат кальция является весьма активным и избирательно действующим катализатором дегидратации спиртов.

Исследуя влияние молекулярного веса, положения OH-группы в молекуле спирта и структуры углеводородного радикала на кинетику реакции, мы нашли, что порядок, в каком следует скорость дегидратации различных спиртов на фосфатном катализаторе, такой же, как и на окиси алюминия в исследованиях Борка и Толстопятовой [7]. Наиболее легко дегидратируются вторичный пропиловый и изобутиловый спирты, затем следуют спирты нормального строения — бутиловый, пропиловый и этиловый. Скорость дегидратации спиртов нормальной структуры тем выше, чем больше молекулярный вес спирта (см. табл. 8, фиг. 8). Вычислены кажущиеся энергии активации ($Q$) реакции дегидратации спиртов, которые составляют для этилового спирта 40 600 кал/мол., для первичного пропилового 38 600, для вторичного пропилового 37 800, для нормального бутилового 55 000, а для изобутилового 68 000 кал/мол. Это показывает, что при замещении водорода у α-углеродного атома этилового спирта на $CH_3$-группу энергия активации реакции снижается на 2800 кал/мол. При замещении водорода у β-углеродного атома на $CH_3$-группу энергия активации снижается на 2000 кал/мол. Аналогичное явление наблюдалось Дозе [8], Ададуровым [2] и Борком [7] при дегидратации спиртов на других катализаторах. Что касается введения $CH_3$-группы в γ-положение, то полученные нами данные для бутиловых спиртов показывают здесь наличие аномалии: в присутствии фосфатного катализатора энергия активации реакции не снижается, а сильно возрастает. Возможно, что здесь сказывается влияние побочного процесса полимеризации, продукты которого действительно обнаружены в катализате этих спиртов.

Значения величин предэкспоненциального множителя ($K_0$) для этилового, первичного пропилового и вторичного пропилового спиртов близки между собой и составляют: $4 \cdot 10^{15}$; $5 \cdot 10^{15}$; $4 \cdot 10^{16}$, тогда как для бутиловых спиртов они достигают величин — $3 \cdot 10^{21}$ и $5 \cdot 10^{24}$.

Как уже указывалось нами ранее [6], катализаторы дегидратации обычно содержат химически связанную воду и прочно ее удерживают. Подвергнутые термической обработке, они почти полностью дезактивируются. Трехзамещенный фосфат кальция также содержит химически связанную воду, которую он прочно удерживает и при 500—600°. При прокаливании трехзамещенного фосфата кальция его активность сильно снижается. Выдвинутая нами ранее [9] точка зрения, согласно которой активные центры катализатора рассматриваются как его ОН-группы, содержащие подвижный атом водорода, находит себе подтверждение в опытах с фосфатом кальция и с силикагелем. Мы установили, что прибавление поташа действительно дезактивирует их для реакции дегидратации спиртов.

Сравнение скоростей дегидратации этилового спирта и диэтилового эфира показывает, что диэтиловый эфир не является обязательным промежуточным продуктом образования этилена из спирта в присутствии трехзамещенного фосфата кальция.

Роллет [10] рекомендует силикагель в качестве катализатора при получении непредельных углеводородов из низших спиртов. Мы пытались изучить кинетику дегидратации спиртов на силикагеле. Оказалось, что при этом происходит быстрое отравление катализатора, повидимому связанное с образованием на его поверхности полимерной пленки. Только с этиловым спиртом удалось изучить кинетику дегидратации на силикагеле в интервале температуры 352—392°. Энергия активации реакции 22 500 кал/мол., т. е. в два раза ниже, чем на фосфате. Значение $K_0$ также значительно ниже и составляет $1{,}3 \cdot 10^9$.

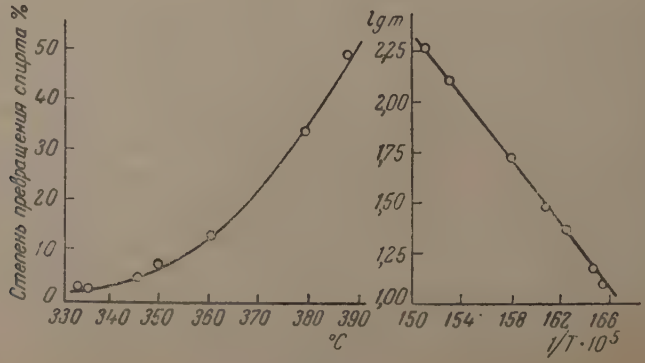
## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Условия опыта

Аппаратура и методика опыта описаны ранее [11]. Спирт подавался в реакционную трубку со скоростью 0,16 мл/мин. Трехзамещенный фосфат кальция был приготовлен из хлористого кальция и фосфата аммония. Объем катализатора 20 мл, вес его 9 г. На всех приведенных в работе фигурах с левой стороны показана зависимость степени превращения от температуры, а с правой — выполнимость уравнения Аррениуса в кинетике исследованной реакции.

### Кинетика дегидратации этилового спирта

Как видно из табл. 1 и фиг. 1, степень превращения этилового спирта в присутствии трехзамещенного фосфата кальция при повышении температуры от 333 до 387° возрастает от 3,2 до 48,4%. В полученном газе содер-




Фиг. 1

Таблица 1

**Кинетика дегидратации этилового спирта в присутствии трехзамещенного фосфата кальция**

Содержание этилена в газе 98—99%; $Q$=40 600 кал/мол.; $K_0$=4·10¹⁵

| Температура опыта в °С | Выделилось газа на 1 мл спирта в мл | Степень превращения спирта в % |
|---|---|---|
| 333 | 12,2 | 3,2 |
| 335 | 13,8 | 3,6 |
| 345 | 22,0 | 5,7 |
| 348 | 30,0 | 7,8 |
| 360 | 53,0 | 13,8 |
| 379 | 132,0 | 34,3 |
| 387 | 186,0 | 48,4 |

Таблица 2

**Кинетика дегидратации первичного пропилового спирта в присутствии трехзамещенного фосфата кальция**

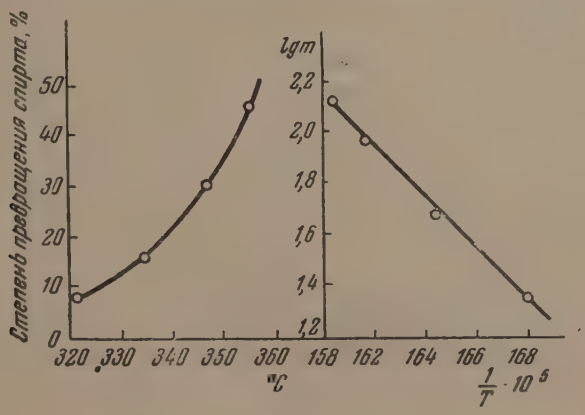
Содержание пропилена в газе 99%; $Q$=38 600 кал/мол.; $K_0 = 5 \cdot 10^{15}$

| Температура опыта в °С | Выделилось газа на 1 мл спирта в мл | Степень превращения спирта в % |
|---|---|---|
| 322 | 24,5 | 8,2 |
| 335 | 47,5 | 15,8 |
| 347 | 90,6 | 30,2 |
| 356 | 139,1 | 46,4 |

жится 98—99% этилена. Кинетические показатели процесса: $Q$ = 40 600 кал/мол.; $K_0 = 4 \cdot 10^{15}$. Катализатор стабилен и в течение многих часов сохраняет свою активность неизмененной.

### Кинетика дегидратации первичного пропилового спирта

Из табл. 2 и фиг. 2 видно, что при повышении температуры от 322 до 356° степень превращения спирта возросла с 8,2 до 46,4%. Содержание




Фиг. 2

пропилена в газе — 99%. Кинетические показатели процесса: $Q$ = 38 600 кал/мол., $K_0 = 5 \cdot 10^{15}$. Активность катализатора систематически проверялась на протяжении 5 час. и никаких изменений не было замечено. После обработки трехзамещенного фосфата кальция поташом (5%) степень превращения пропилового спирта при 356° составляла лишь 3%, тогда как с катализатором, не содержащим поташа, при этих условиях дегидратируется 47% спирта. Следовательно, активность катализатора уменьшалась в 15 раз при прибавлении к нему поташа.

### Кинетика дегидратации вторичного пропилового спирта

Как видно из табл. 3 и фиг. 3, при повышении температуры от 262 до 297° степень превращения спирта возросла с 6,1 до 61,8%. Содержание

Таблица 3

**Кинетика дегидратации вторичного пропилового спирта в присутствии трехзамещенного фосфата кальция**

Содержание пропилена в газе 99%; $Q = 37\,800$ кал/мол.; $K_0 = 4 \cdot 10^{16}$

| Температура опыта в °С | Выделилось газа на 1 мл спирта в мл | Степень превращения спирта в % |
|---|---|---|
| 262 | 18,0 | 6,1 |
| 268 | 30,6 | 10,4 |
| 272 | 38,1 | 13,0 |
| 288 | 108,8 | 37,1 |
| 292 | 128,1 | 43,4 |
| 294 | 141,9 | 48,4 |
| 297 | 181,2 | 61,8 |

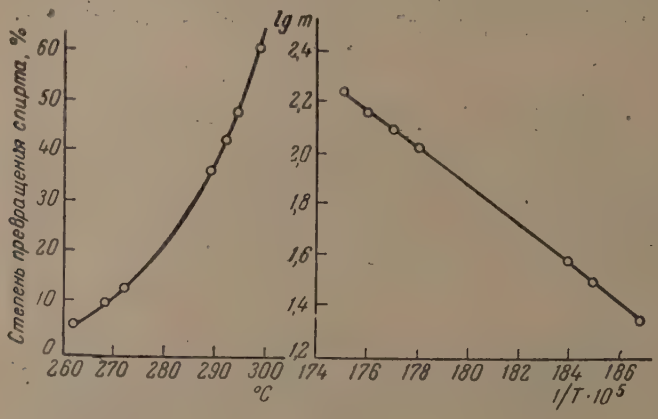
Таблица 4

**Кинетика дегидратации н. бутилового спирта в присутствии трехзамещенного фосфата кальция**

Содержание бутилена в газе 99%; $Q = 55\,000$ кал/мол.; $K_0 = 3 \cdot 10^{21}$

| Температура опыта в °С | Выделилось газа на 1 мл спирта в мл | Степень превращения спирта в % |
|---|---|---|
| 319 | 14,4 | 6,0 |
| 332 | 41,6 | 17,2 |
| 343 | 99,0 | 40,9 |
| 351 | 155,2 | 64,1 |
| 353 | 168,0 | 69,0 |

пропилена в газе составляет 99%. Кинетические показатели процесса: $Q = 37\,800$ кал/мол.; $K_0 = 4 \cdot 10^{16}$. Из табл. 3 видно, что дегидратация вторичного спирта протекает при значительно более низких температурах, чем дегидратация первичных спиртов. После прокаливания катали-



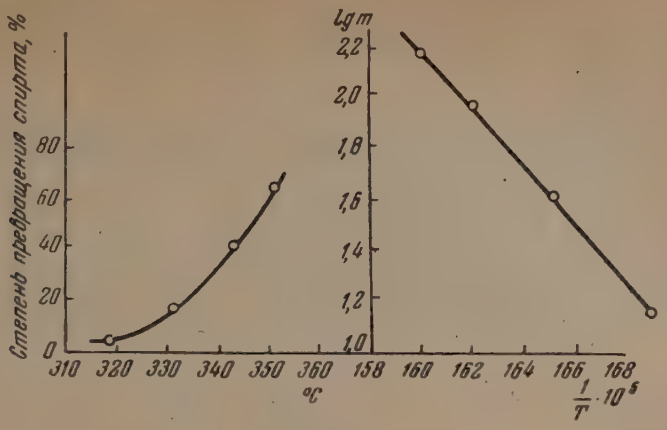

Фиг. 3

затора в течение 4 час. при 850° его активность резко снизилась и выход пропилена при 296° уменьшился с 61,4 до 1,7%, т. е. в 36 раз. Активность катализатора в отношении реакции дегидратации муравьиной кислоты в аналогичных условиях уменьшилась только в два раза.

### Кинетика дегидратации нормального бутилового спирта

Как следует из табл. 4 и фиг. 4, при повышении температуры от 319 до 353° дегидратация спирта возросла с 6 до 69%. Содержание бутиленов в газе составляет 99%. Кинетические показатели процесса: $Q = 55\,000$ кал/мол., $K_0 = 3 \cdot 10^{21}$. Сравнение кинетических показателей реакции дегидратации бутилового спирта с таковыми для этилового и пропиловых спиртов показывает резкое возрастание значений $Q$ и $K_0$. Повышением

температуры не удается увеличить степень превращения н. бутилового спирта выше 81%.




Фиг. 4

## Кинетика дегидратации изобутилового спирта

Из табл. 5 и фиг. 5 видно, что при повышении температуры от 312 до 334° степень дегидратации спирта возросла с 12 до 80%. Содержание

Таблица 5

**Кинетика дегидратации изобутилового спирта в присутствии трехзамещенного фосфата кальция**

Содержание бутилена в газе 99%; $Q = 68\,000$ кал/мол.; $K_0 = 5 \cdot 10^{24}$

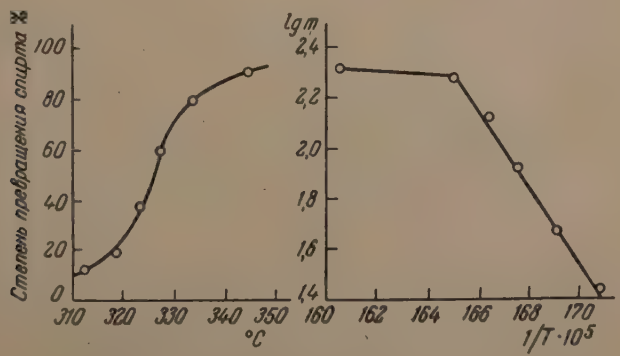
| Температура опыта в °С | Выделилось газа на 1 мл спирта в мл | Степень превращения спирта в % |
|---|---|---|
| 312 | 28,7 | 11,9 |
| 318 | 47,0 | 19,4 |
| 323 | 88,3 | 36,5 |
| 327 | 141,0 | 58,3 |
| 334 | 194,4 | 80,2 |

Таблица 6

**Кинетика дегидратации этилового спирта в присутствии прокаленного трехзамещенного фосфата кальция**

$Q = 36\,000$ кал/мол.; $K_0 = 5 \cdot 10^{13}$

| Температура опыта в °С | Выделилось газа на 1 мл спирта в мл | Степень превращения спирта в % |
|---|---|---|
| 388 | 39 | 10,1 |
| 410 | 100 | 26,0 |
| 420 | 162 | 42,1 |
| 434 | 231 | 60,0 |

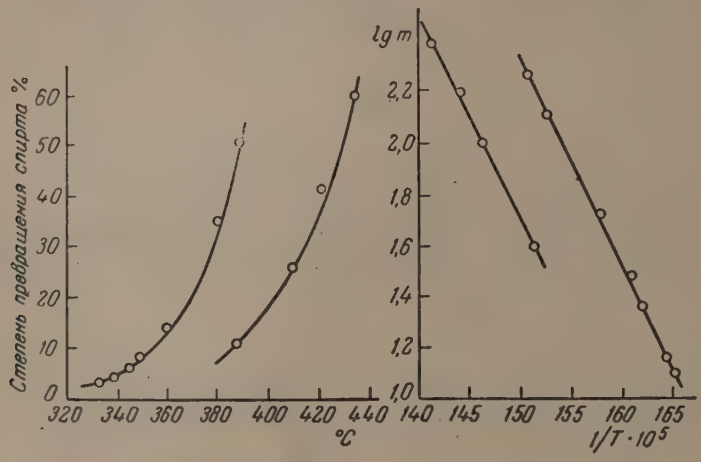



Фиг. 5

бутиленов в газе составляет 99%. Кинетические показатели реакции: $Q = 68\,000$ кал/мол; $K_0 = 5 \cdot 10^{24}$. Здесь, как и при дегидратации н. бутилового спирта, наблюдается сильный рост значений $Q$ и $K_0$. Повышением температуры не удается увеличить степень дегидратации изобутилового спирта выше 80%.

### Влияние прокаливания фосфатного катализатора на кинетику процесса дегидратации этилового спирта

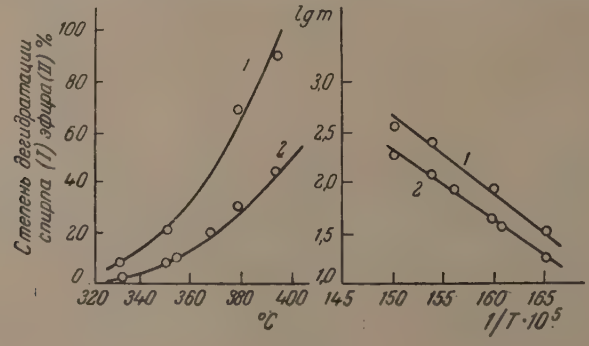
Из табл. 6 и фиг. 6 следует, что активность катализатора после прокаливания в течение 1 часа при 600—700° снизилась приблизительно в 5 раз. Поэтому для измерения кинетики оказалось необходимым проводить реакцию в интервале более высоких температур. Несмотря на сильное снижение активности энергия активации процесса мало изменялась.




Фиг. 6

### Сравнение кинетики дегидратации этилового спирта и диэтилового эфира на трехзамещенном фосфате кальция

Исследуя дегидратацию различных спиртов и соответствующих им простых эфиров на окиси алюминия в интервале температур 280—440°,




Фиг. 7

Адкинс и Перкинс [12] пришли к заключению, что дибутиловый эфир не является обязательным промежуточным продуктом при образовании бутилена, так как он значительно медленнее дегидратируется, чем бутиловый спирт. Скорость дегидратации диэтилового эфира оказалась равной

Таблица 7

**Кинетика дегидратации этилового спирта и диэтилового эфира в присутствии трехзамещенного фосфата кальция**

| Дегидратируемое вещество | Температура опыта в °С | Выделилось газа на 1 мл жидкости в мл | Степень превращения в % | Энергия активации в кал/мол. | $K_0$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Этиловый спирт | 326 | 23,0 | 6,0 | 38 300 | $2 \cdot 10^{15}$ |
| | 333 | 32,1 | 8,3 | | |
| | 351 | 83,0 | 21,5 | | |
| | 377 | 278,2 | 72,2 | | |
| Диэтиловый эфир | 333 | 17,3 | 4,0 | 34 500 | $5 \cdot 10^{13}$ |
| | 348 | 37,4 | 8,7 | | |
| | 351 | 41,7 | 9,7 | | |
| | 367 | 85,2 | 19,7 | | |
| | 377 | 125,0 | 29,0 | | |
| | 395 | 186,0 | 48,3 | | |

Таблица 8

**Кинетика дегидратации спиртов в присутствии трехзамещенного фосфата кальция**

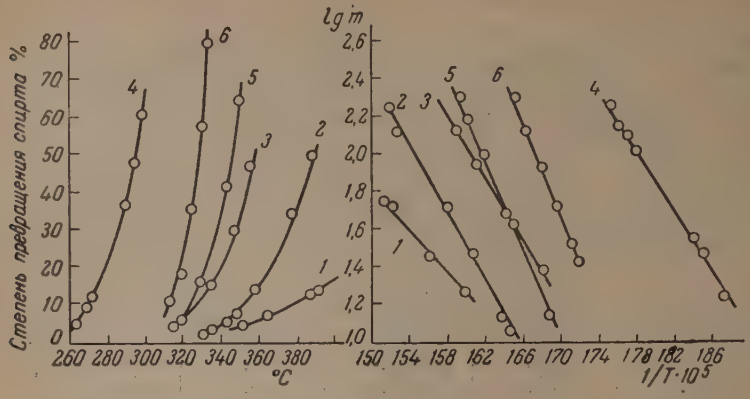
| Название спирта | Интервал температуры, в котором исследована кинетика, в °С | Содержание непредельных в газе в % | Энергия активации $Q$ в кал/мол. | Изменение величины $Q$ в кал/мол.* | $K_0$ | Изменение логарифма $K_0$* |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Этиловый | 333—387 | 98—99 | 40 600 | — | $4 \cdot 10^{15}$ | — |
| Первичный пропиловый | 322—356 | 99 | 38 600 | —2000 | $5 \cdot 10^{15}$ | — |
| Вторичный пропиловый | 262—297 | 99 | 37 800 | —2800 | $4 \cdot 10^{16}$ | 1 |
| Нормальный бутиловый | 319—353 | 99 | 55 000 | +14400 | $3 \cdot 10^{21}$ | 6 |
| Изобутиловый | 312—334 | 99 | 68 000 | +27400 | $5 \cdot 10^{24}$ | 9 |
| Этиловый спирт в присутствии прокаленного $Ca_3(PO_4)_2$ | 388—434 | — | 36 000 | —4600 | $5 \cdot 10^{13}$ | —2 |
| Диэтиловый эфир в присутствии фосфата кальция | 333—395 | — | 34 500 | —6100 | $5 \cdot 10^{13}$ | —2 |
| Этиловый спирт в присутствии силикагеля | 352—391 | 93—94 | 22 500 | — | $1{,}3 \cdot 10^{9}$ | — |

* По отношению к величине ($Q$ и $K_0$), найденной для этилового спирта.

скорости дегидратации этилового спирта. Наоборот, в работе Бишофа и Адкинса [13] показано, что на $TiO_2$ этиловый спирт дегидратируется быстрее эфира.

В наших опытах при дегидратации этилового спирта на трехзамещенном фосфате кальция в катализате было обнаружено незначительное количество эфира. Для выяснения вопроса, является ли эфир обязательным промежуточным продуктом при образовании этилена из спирта,

мы изучили кинетику дегидратации этилового спирта и диэтилового эфира при их пропускании с одной и той же молярной скоростью соответственно 0,087 и 0,160 мл/мин на одном и том же образце фосфата каль-




Фиг. 8. Кривые кинетики дегидратации спиртов: *1* — этиловый спирт на силикагеле; *2* — этиловый спирт на фосфате; *3* — первичный пропиловый спирт на фосфате; *4* — вторичный пропиловый спирт на фосфате; *5* — н. бутиловый спирт на фосфате; *6* — изобутиловый спирт на фосфате

ция. Как следует из табл. 7 и фиг. 7, скорость дегидратации диэтилового эфира оказалась в два раза ниже скорости дегидратации этилового спирта.

Таблица 9

**Кинетика дегидратации этилового спирта в присутствии силикагеля**

Содержание этилена в газе 93—94%; $Q = 22\,500$ кал/мол.; $K_0 = 1{,}3 \cdot 10^9$

| Температура опыта в °С | Выделилось газа на 1 мл спирта в мл | Степень превращения спирта в % |
|---|---|---|
| 352 | 19,0 | 4,9 |
| 368 | 30,0 | 7,8 |
| 390 | 52,6 | 13,9 |
| 392 | 57,4 | 14,9 |

Для этого нового образца фосфата были получены следующие кинетические данные:

Для спирта: $Q = 38\,300$ кал/мол.; $K_0 = 2{,}10^{15}$
Для эфира: $Q = 34\,500$ кал/мол.; $K_0 = 5.10^{13}$

Полученные результаты показывают, что хотя при дегидратации этилового спирта в присутствии трехзамещенного фосфата кальция, наряду с этиленом, образуется также диэтиловый эфир, последний не является промежуточным продуктом в реакции образования этилена.

## Кинетика дегидратации этилового спирта в присутствии силикагеля

Сравнение данных табл. 9 с данными табл. 1 показывает, что активность и избирательность силикагеля в реакции дегидратации спиртов значительно ниже. При повышении температуры от 352 до 392° степень превращения этилового спирта возросла от 4,9 до 14,9%. Содержание этилена в газе 93%. Кинетические показатели реакции: $Q = 22\,500$ кал/мол., $K_0 = 1{,}3 \cdot 10^9$. Силикагель сравнительно недолго сохраняет свою активность, а после прокаливания в течение 5 час. при 800° активность его уменьшилась в 4 раза. Таким образом, прокаливание силикагеля значительно сильнее сказывается на его активности в реакции дегидратации спирта, чем в процессе дегидратации муравьиной кислоты.

## ВЫВОДЫ

Исследована кинетика дегидратации этилового, первичного пропилового, вторичного пропилового, н. бутилового и изобутилового спиртов в присутствии катализатора — трехзамещенного фосфата кальция.

1. Установлено, что в присутствии трехзамещенного фосфата кальция дегидратация спиртов протекает весьма избирательно, содержание непредельных в газе составляет 98—99%.

2. Найдено, что и в присутствии трехзамещенного фосфата кальция легче всего дегидратируются вторичные спирты, затем спирты изостроения и в последнюю очередь нормальные спирты. Скорость дегидратации нормальных спиртов убывает с уменьшением молекулярного веса.

3. Установлено, что при прокаливании фосфатного катализатора его активность в реакции дегидратации спиртов сильно снижается.

4. Показано, что при замещении на метильную группу водорода у α- и β-углеродных атомов этанола наблюдается снижение энергии активации, подобно тому, как это наблюдалось ранее для реакции дегидратации в присутствии других катализаторов.

5. Найдено, что поташ, промотирующий фосфатный катализатор для реакции дегидратации муравьиной кислоты, резко отравляет его для реакции дегидратации спиртов.

6. Показано, что диэтиловый эфир не является промежуточным продуктом при образовании этилена из этилового спирта.

Институт органической химии
Академии Наук СССР

Поступило
27.II.1951

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. Борк, А. Толстопятова, Acta Phys. Chim. URSS 8, 577 (1938).
2. И. Я. Ададуров и П. Я. Крайний, ЖФХ 5, 1121 (1934).
3. А. Борк, ЖФХ 22, 1380 (1948).
4. W. J. Allardyce, Trans. Roy. Soc., Canada 3, 21, 315 (1927).
5. G. M. Schwabb, Elly Schwab-Agallidis, J. Am. Chem. Soc. 71, N 5, 1806—1816 (1949).
6. Л. Х. Фрейдлин, А. М. Левит, Изв. АН СССР, ОХН 5, 625 (1951).
7. А. Борк и А. Толстопятова, ЖФХ 12, 245 (1938).
8. H. Dohse, Z. Phys. Chem. 533 (1931).
9. Л. Фрейдлин, Г. Фридман, А. Лебедева, Изв. АН СССР, ОХН № 3 (1945).
10. A. Rollet u. H. Maurer-Stroh, Ber. 73 (B), 740 (1940).
11. Л. Х. Фрейдлин, А. М. Левит, ЖОХ 7, 1255 (1951).
12. H. Adkins a. Ph. Perkins, J. Am. Chem. Soc. 47, 1163 (1925).
13. F. Bischoff a. H. Adkins, J. Am. Chem. Soc. 47, 810 (1925).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

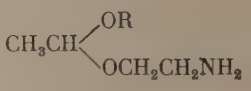
1952, № 1

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ, И. А. ЧЕКУЛАЕВА и Н. А. ГЕРШТЕЙН

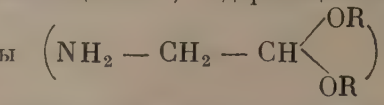
# СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ ЭТАНОЛАМИНОВ

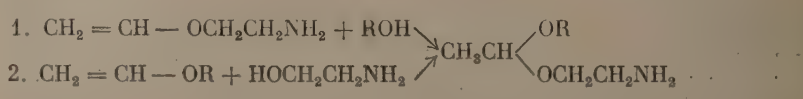
## СООБЩЕНИЕ 2. СИНТЕЗ АМИНОАЦЕТАЛЕЙ

Целью настоящего исследования вляется синтез аминоацеталей следующего строения



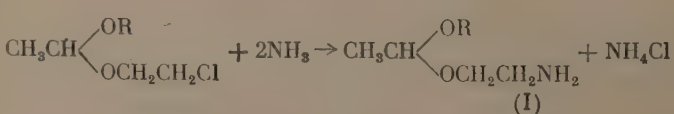
где R — алкильный радикал.

В отличие от аминоацеталей, содержащих амино-группу в альдегидной части молекулы  [1,2,3,4], эти соединения мало изучены. В немногочисленных сообщениях приведены довольно сложные пути их синтеза: восстановление соответствующих нитросоединений и нитрилов [5, 6, 7]. Для получения искомых аминоацеталей, прежде всего, были использованы разработанные в нашей лаборатории простые методы синтеза ацеталей на основе виниловых эфиров [8, 9]. Намечались два пути их синтеза, которые могут быть изображены следующей схемой:



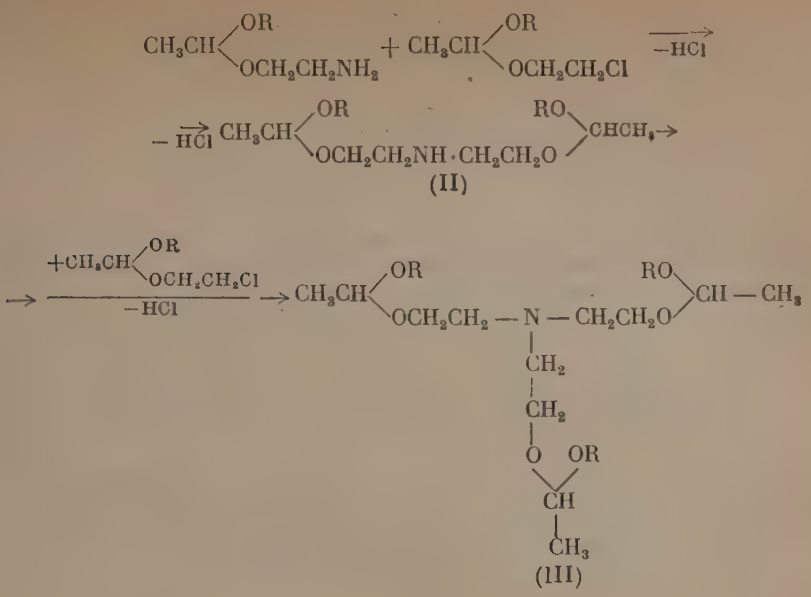
Однако оказалось, что наличие амино-группы в исходных продуктах (спирте или виниловом эфире) препятствует присоединению спиртов к винилалкиловым эфирам. Попытка устранить это затруднение путем применения вместо указанных виниловых эфиров и спиртов со свободной амино-группой их солей ($CH_2 = CH - OCH_2CH_2NH_2 \cdot HX$ и $HOCH_2CH_2NH_2 \cdot HX$, где $HX = HCl$ и $CH_3COOH$) также не привела к положительному результату.

Синтез β-аминоэтилалкилацеталей был осуществлен, исходя из соответствующих β-хлорэтилалкилацеталей, при взаимодействии их с жидким аммиаком



(I)

В качестве вторичных продуктов реакции образуются аминоацетали, содержащие вторичную и третичную амино-группы:



Более подробно эта реакция была изучена на примере β-хлорэтил изопропилацеталя и β-хлорэтилизобутилацеталя. Варьируя условия реакции (соотношение ингредиентов, температуру и продолжительность реакции), удается направить ее в сторону преимущественного образования β-аминоэтилалкилацеталя или продуктов его дальнейшего превращения. Результаты опытов приведены в таблице, из которой видно:

1. Реакция идет уже при комнатной температуре, но очень медленно.

2. Даже при большом избытке аммиака по отношению к исходному хлорацеталю (20 : 1) не удается получить исключительно β-аминоэтилалкилацеталь.

3. С уменьшением избытка аммиака по отношению к хлорацеталю или с увеличением продолжительности реакции при одном и том же соотношении исходных компонентов выход вторичных продуктов реакции (II) и (III) возрастает.

Таким образом, этот путь может служить одним из наиболее простых методов синтеза аминоацеталей со вторичной и третичной амино-группами. Так же было установлено, что при взаимодействии хлорацеталя с аммиаком отщепление хлористого водорода не происходит, а протекает лишь замещение галоида на амино-группу. Это вполне согласуется с литературными данными, из которых видно, что отщепление хлористого водорода от β, $\beta_1$-дихлордиэтилацеталей и β-хлордиалкиловых эфиров требует довольно жестких условий (взаимодействия со щелочью при температуре 170—300°) [14].

Полученные аминоацетали отличаются рядом особенностей:

1. Они не подвергаются в условиях синтеза диспропорционированию.

2. Трудно гидролизуются. Гидролиз их 15%-ной $H_2SO_4$ при нагревании в ампуле на водяной бане проходит лишь на 80%, в то время как легкость гидролиза диалкилацеталей позволяет применить его в качестве количественного метода определения последних.

Своеобразие в поведении аминоацеталей, так же как и неудачные попытки их получения на основе винил-β-аминоэтилового эфира ($CH_2 = CH - OCH_2CH_2NH_2$) и β-аминоэтанола ($HOCH_2CH_2NH_2$), являются результатом влияния амино-группы, расположенной в спиртовой части молекулы в β-положении по отношению к кислороду. Исходные β-хлорэтилалкилацетали представляли также и самостоятельный интерес. В литературе описаны только β-хлорэтилэтилацеталь и β-хлорэтил-

бутилацеталь, которые получались реакцией взаимодействия винилалкиловых эфиров с этиленхлоргидрином [10]

$$CH_2=CH-OR + HOCH_2CH_2Cl \rightarrow CH_3CH\begin{matrix}OR\\ OCH_2CH_2Cl.\end{matrix}$$

Нами был изобран такой же путь синтеза. При этом также преследовалась цель выявить влияние радикала изостроения на степень диспропорционирования смешанных ацеталей

$$2CH_3CH\begin{matrix}OR\\ OCH_2CH_2Cl\end{matrix} \rightarrow CH_3CH\begin{matrix}OR\\ OR\end{matrix} + CH_3CH\begin{matrix}OCH_2CH_2Cl\\ OCH_2CH_2Cl.\end{matrix}$$

Было показано, что и в этом случае, наряду с β-хлорэтилалкилацеталем (выход 56—57% от теории), образуются вторичные продукты реакции: диалкилацеталь (выход 21—25% от теории) и β, $\beta_1$-дихлордиэтилацеталь (выход 37—44% от теории). Следовательно, алифатический радикал изостроения не оказывает тормозящего действия на диспропорционирование смешанных ацеталей.

Таблица

**Зависимость выхода аминоацеталей от условий реакции**

| № опытов | Соотношение $NH_3$- и Cl-ацеталя в молях | Продолж. реакции в час. | Температура реакции в °С | Выход в % на исходный хлорацеталь | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | общий выход | аминоацеталей, содержащих группы | | |
| | | | | | $-NH_2$ | >NH | >N– |
| 1 | 20 : 1 | 5—6 | 140—150 | 76,5 | 42,4 | 28,5 | 5,6 |
| 2 | 20 : 1 | 8—10 | 140—150 | 80,2 | 13,7 | 49,0 | 16,5 |
| 3 | 9 : 1 | 10 | 140—150 | 79,2 | 24,6 | 27,3 | 27,3 |
| 4 | 4 : 1 | 10 | 140—150 | 82,4 | 20,7 | 21,3 | 40,4 |
| 5 | 32 : 1 | 336 | 25 | 54,0 | 38,0 | 16,0 | — |

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### I. Синтез β-хлорэтилизопропилацеталя $CH_3CH\begin{matrix}OC_3H_7\text{-изо}\\ OCH_2CH_2Cl.\end{matrix}$

Реакцию вели в трехгорлой колбе с мешалкой, капельной воронкой и термометром. Исходными продуктами служили этиленхлоргидрин, который очищался трехкратной перегонкой, и винилизопропиловый эфир. К 112,8 г этиленхлоргидрина (т. кип. 126—127°; $n_D^{20}$ 1,4407) по каплям и при перемешивании прибавлялось в течение 2 час. эквимолекулярное количество (123,9 г) винилизопропилового эфира (т. кип. 54,5—55,5°; $n_D^{20}$ 1,3850). Реакция экзотермична. Температура поднялась с 15 до 45°. По окончании прибавления винилового эфира смесь оставляли на 10—12 час. Продукты реакции разгонялись многократно при атмосферном давлении и в вакууме. Были получены следующие фракции:

Фр. I, т. кип. 103—122° при 760 мм — 2,5 г
Фр. II, т. кип. 123—130° при 760 мм — 30,7 г
Фр. III, т. кип. 35— 72° при 22 мм — 5,2 г
Фр. IV, т. кип. 75— 79° при 26 мм —138,8 г
Фр. V, т. кип. 80—100° при 26 мм — 1,0 г
Фр. VI, т. кип. 125—128° при 40 мм — 55,7 г

233,9 г

Из фракции IV перегонкой в вакууме был выделен продукт в количестве 135 г (56,3% от теории), который по данным анализа отвечает β-хлорэтилизопропилацеталю: т. кип. 58—61° при 10 мм *; $n_D^{20}$ 1,4192; $d_4^{20}$ 0,9865; $MR_D$ 42,66; вычислено для $C_7H_{15}O_2Cl$ $MR_D$ 42,67; $M$ (определено криоскопически в бензоле) 166,45; 168,2; вычислено для $C_7H_{15}O_2Cl$ $M$ 166,6.

Найдено %: C 50,56; 50,50; H 9,07; 9,32
$C_7H_{15}O_2Cl$. Вычислено %: C 50,46; H 9,07
Найдено %: Cl 21.49; 21,25
$C_7H_{15}O_2Cl$. Вычислено %: Cl 21,29

Гидролиз 2%-ной $H_2SO_4$ с последующим определением содержания ацетальдегида бисульфитным методом.

0,2059 г вещ.; 24,34 мл 0,1 $N$ $J_2$; % ацеталя 98,5
0,1936 г вещ.; 22,95 мл 0,1 $N$ $J_2$; % ацеталя 98,8

β-Хлорэтилизопропилацеталь представляет собой бесцветную подвижную жидкость приятного запаха, растворимую в эфире, бензоле и спирте.

Фракция II обрабатывалась металлическим натрием и перегонялась при атмосферном давлении. При этом был выделен диизопропилацеталь в количестве 25 г (21,6% от теории): т. кип. 125—128° при 760 мм; $d_4^{20}$ 0,8140; $n_D^{20}$ 1,3885. (Литературные данные: т. кип. 125—128°; $d_4^{20}$ 0,8142; $n_D^{20}$ 1,3882 [8].)

Фракция VI перегонялась в вакууме; из нее был получен β,β$_1$-дихлордиэтилацеталь в количестве 50 г (37,0% от теории); т. кип. 92—93° при 6 мм; $n_D^{20}$ 1,4529; $d_4^{20}$ 1,1803; $MR_D$ 42,83; вычислено для $C_6H_{12}O_2Cl_2$ $MR_D$ 42,92. (Литературные данные: т. кип. 104—105° при 10 мм; $n_D^{20}$ 1,4529; $d_4^{20}$ 1,1737 [10]; $n_D^{16,2}$ 1,4532; $d_{19}$ 1,1712 [11].)

### II. Синтез β-хлорэтилизобутилацеталя $CH_3CH(OC_4H_9\text{-изо})(OCH_2CH_2Cl)$

Синтез проводился в условиях, аналогичных предыдущему опыту. К 188,4 г этиленхлоргидрина прибавлялось в течение 2 час. 232 г винилизобутилового эфира (т. кип. 82—83°; $n_D^{20}$ 1,3990). При вакуумной разгонке продуктов реакции были получены следующие результаты:

* Общим свойством большинства ацеталей является то, что они кипят в интервале 3—5°.

| | |
|---|---|
| Фр. I, т. кип. 60—65° при 15 мм | — 57,4 г |
| Фр. II, т. кип. 75—84° при 15 мм | —240,6 г |
| Фр. III, т. кип. 89—98° при 15 мм | —116,8 г |
| Промежуточные фракции | — 4,5 г |
| | 419,3 г |

Из фракции II при повторной разгонке в вакууме был выделен продукт в количестве 230,5 г (56,2% от теории) в виде бесцветной подвижной жидкости со следующими константами: т. кип. 74—77° при 11 мм; $n_D^{20}$ 1,4230; $d_4^{20}$ 0,9724; $MR_D$ 47,30; вычислено для $C_8H_{17}O_2Cl$ $MR_D$ 47,29; $M$ (определено криоскопически в бензоле) 178,0; 178,5; вычислено для $C_8H_{17}O_2Cl$ $M$ 180,6.

Найдено %: C 53,06; 53,18; H 9,36; 9,49
$C_8H_{17}O_2Cl$. Вычислено %: C 53,18; H 9,49
Найдено %: Cl 19,64; 19,63
$C_8H_{17}O_2Cl$. Вычислено %: Cl 19,62

Гидролиз 2%-ной $H_2SO_4$ с последующим определением содержания ацетальдегида бисульфитным методом:

0,2776 г вещ.; 29,91 мл 0,1 $N$ $J_2$; % ацеталя 97,3
0,1786 г вещ.; 19,37 мл 0,1 $N$ $J_2$; % ацеталя 97,9

Полученные результаты анализа соответствуют искомому β-хлорэтилизобутилацеталю.

Из фракции I после обработки металлическим натрием и последующей перегонки был получен диизобутилацеталь в количестве 50,1 г (24,8% от теории); т. кип. 55—57° при 8 мм; $n_D^{20}$ 1,4025; $d_4^{20}$ 0,8235; $MR_D$ 51,51; вычислено для $C_{10}H_{22}O_2$ $MR_D$ 51,66. (Литературные данные: т. кип. 168—170°; $d^{22}$ 0,816 [12, 13].)

Из фракции III был выделен $\beta\beta_1$-дихлордиэтилацеталь в количестве 97 г (44,5% от теории); т. кип. 92—93° при 6 мм; $n_D^{20}$ 1,4529 (см. предыдущий синтез).

### III. Синтез β-аминоэтилизопропилацеталя $CH_3CH(OC_3H_7\text{-изо})(OCH_2CH_2NH_2)$

Синтез проводился в автоклаве из нержавеющей стали объемом 150 мл. Исходными продуктами служили β-хлорэтилизопропилацеталь (т. кип. 58—61° при 10 мм; $n_D^{20}$ 1,4192) и аммиак. Автоклав охлаждался до —50° и загружался 16,4 г β-хлорэтилизопропилацеталя и 50 мл жидкого аммиака (десятикратное против теоретического количество), затем нагревался до температуры 140—150° и эта температура поддерживалась в течение 6 час. Максимальное давление достигало 110 атм. Автоклав, охлажденный до комнатной температуры, разгружался. Газ из автоклава выпускался через вентиль в склянку с водой (для поглощения избыточного количества аммиака) и затем в газометр, наполненный соляной водой. При этом в газометре ничего не собралось, весь газ поглотился водой. Продукты реакции представляли собой смесь жидких и твердых

веществ, темножелтого цвета. Они разделялись фильтрованием на воронке Бюхнера. Осадок промывался серным эфиром. Эфир отгонялся и остаток от перегонки 3,1 г присоединялся к основному фильтрату 9,6 г, который перегонялся в вакууме в токе азота. Результаты разгонки следующие:

| | |
|---|---|
| Фр. I, т. кип. 71—76° при 19 мм | — 6,9 г |
| Фр. II, т. кип. 145—155° при 6 мм | — 3,8 г |
| Фр. III, т. кип. 180—200° при 6 мм | — 1,1 г |
| Промежуточные фракции | 0,9 г |
| | 12,7 г |

Фракция I перегонялась повторно, из нее был выделен продукт в количестве 6,1 г (37,2% на исходный хлорацеталь) со следующими константами; т. кип. 75—76° при 20 мм; $n_D^{20}$ 1,4240; $d_4^{20}$ 0,9123; $MR_D$ 41,18; вычислено для $C_7H_{17}O_2N$ $MR_D$ 41,23; $M$ (определено криоскопически в бензоле) 151,6; 151,5; вычислено для $C_7H_{17}O_2N$ $M$ 147,2.

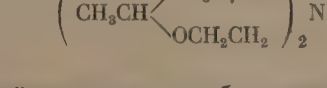
| | |
|---|---|
| Найдено %: | H 11,71; 11,65; C 57,0; 56,97 |
| $C_7H_{17}O_2N$. Вычислено %: | H 11,64; C 57,11 |
| Найдено %: | N 9,45; 9,26 |
| $C_7H_{17}O_2N$. Вычислено %: | N 9,51 |

На основании полученных данных продукт с т. кип. 75—76° при 20 мм соответствует β-аминоэтилизопропилацеталю и представляет собой бесцветную жидкость слабого аммиачного запаха, растворимую в эфире, бензоле, спирте, ацетоне и диоксане; с раствором нитропруссида натрия в присутствии ацетона дает фиолетовое окрашивание, что указывает на наличие первичной амино-группы.

При повторной разгонке фракции II в вакууме в токе азота был получен второй продукт реакции в количестве 3,0 г (18,3% на исходный хлорацеталь); т. кип. 147—153° при 6 мм; $n_D^{20}$ 1,4300; $d_4^{20}$ 0,9326; $MR_D$ 76,84; вычислено для $C_{14}H_{31}O_4N$ $MR_D$ 77,02; $M$ (определено криоскопически в бензоле) 283,1; 281,1; вычислено для $C_{14}H_{31}O_4N$ $M$ 277,4.

| | |
|---|---|
| Найдено %: | C 60,47; 60,41; H 11,26; 11,37 |
| $C_{14}H_{31}O_4N$. Вычислено %: | C 60,61; H 11,26 |
| Найдено %: | N 5,25; 5,12 |
| $C_{14}H_{31}O_4N$. Вычислено %: | N 5,05 |

По данным анализа продукт с т. кип. 147—153° при 6 мм отвечает следующему соединению

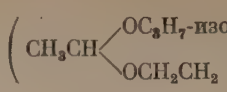


Он представляет собой жидкость слабо желтого цвета, растворимую в эфире, спирте, бензоле; дает цветную реакцию с нитропруссидом натрия на имино-группу. Твердый продукт реакции 4,1 г представлял собой хлористый аммоний.

| | |
|---|---|
| Найдено %: | Cl 66,31 |
| $NH_4Cl$. Вычислено %: | Cl 66,36 |

Если изменить условия реакции, а именно, уменьшить количество аммиака и увеличить продолжительность реакции (см. таблицу), то удается увеличить выход фракции III, при перегонке которой в вакууме

в токе азота было получено вещество, данные анализа которого соответствуют следующему соединению:



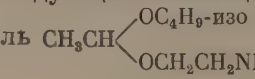
Оно представляет собой жидкость желтого цвета, растворимую в эфире и бензоле: т. кип. 185—195° при 6 мм; $n_D^{20}$ 1,4340; $d_4^{20}$ 0,9397; $MR_D$ 112,92; вычислено для $C_{21}H_{45}O_6N$ $MR_D$ 112,97.

Найдено %: C 61,73; 61,88; H 11,17; 11,15
$C_{21}H_{45}O_6N$. Вычислено %: C 61,92; H 11,06
Найдено %: N 3,86, 3,72
$C_{21}H_{45}O_6N$. Вычислено %: N 3,44

Для проверки, является ли продукт с т. кип. 185—195° при 6 мм индивидуальным, он был разделен на 5 фракций в интервале 2°. Для каждой фракции определялась молекулярная рефракция. Найденные значения совпадали.

### IV. Взаимодействие β-хлорэтилизобутилацеталя с аммиаком

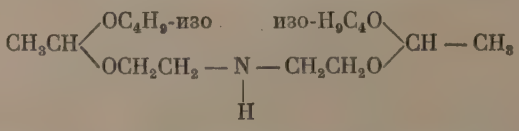
Реакцию проводили в автоклаве при температуре 140—150° при различном соотношении хлорацеталя и аммиака (см. таблицу). В результате каждого опыта были получены следующие аминоацетали:

1) β-Аминоэтилизобутилацеталь 

Бесцветная подвижная жидкость слабого аммиачного запаха, растворимая в эфире, бензоле и спирте; т. кип. 83—84° при 9 мм; $n_D^{20}$ 1,4246; $d_4^{20}$ 0,9000; $MR_D$ 45,77; вычислено для $C_8H_{19}O_2N$ $MR_D$ 45,85; $M$ (определено криоскопически в бензоле) 158,1; 155,5; вычислено для $C_8H_{19}O_2N$ $M$ 161,2.

Найдено %: C 59,33; 59,17; H 11,93; 11,95
$C_8H_{19}O_2N$. Вычислено %: C 59,60; H 11,87
Найдено %: N 8,36, 8,23
$C_8H_{19}O_2N$ Вычислено %: N 8,69

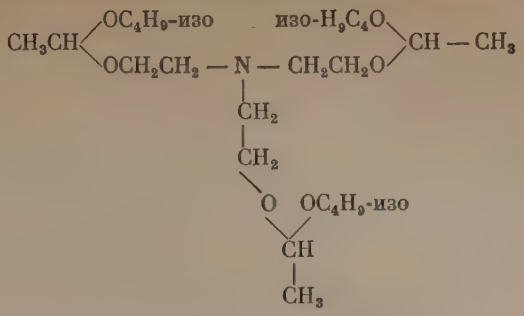
2) Ди-(α-изобутокси)-этиловый эфир диэтаноламина



Желтая жидкость, растворимая в эфире и бензоле; т. кип. 160—165° при 4 мм; $n_D^{20}$ 1,4320; $d_4^{20}$ 0,921; $MR_D$ 85,97; вычислено для $C_{16}H_{35}O_4N$ $MR_D$ 86,25. $M$ (определено криоскопически в бензоле) 304,5; 299,6; вычислено для $C_{16}H_{35}O_4N$ $M$ 305,4.

Найдено %: C 63,04; 62,91; H11,55, 11,35
$C_{16}H_{35}O_4N$. Вычислено %: C 62,91; H 11,55
Найдено %: N 4,76; 4,84
$C_{16}H_{35}O_4N$. Вычислено %: N 4,58

3) Три-(α-изобутокси)-этиловый эфир триэтаноламина



Желтая жидкость, растворимая в эфире и бензоле. Т. кип. 210—220° при 4 мм; $n_D^{20}$ 1,4380; $d_4^{20}$ 0,9322; $MR_D$ 126,6; вычислено для $C_{24}H_{51}O_6N$ $MR_D$ 126,8.

Найдено %: C 63,81; 63,72, H 11,40, 11,41
$C_{24}H_{51}O_6N$. Вычислено %: C 64,10; H 11,43
Найдено %: N 3,43; 3,45
$C_{24}H_{51}O_6N$. Вычислено %: N 3,11

Индивидуальность продукта была доказана разделением его на более узкие фракции и определением молекулярной рефракции каждой из них.

## ВЫВОДЫ

1. Получены β-хлорэтилизопропилацеталь и β хлорэтилизобутилацеталь.
2. Показано, что радикал изостроения не препятствуют диспропорционированию смешанных хлорацеталей.
3. Синтезированы β-аминоэтилизопропилацеталь и β-аминоэтилизобутилацеталь и аминоацетали со вторичной и третичной амино-группами.
4. Установлено, что выход амино-ацеталей с первичной, вторичной и третичной амино-группами зависит от условий реакции.
5. Найдено, что в отличие от диалкилацеталей аминоацетали трудно гидролизуются и не подвергаются диспропорционированию в условиях синтеза.
6. Своеобразие в свойствах аминоацеталей объясняется наличием в их молекуле амино-группы в β-положении по отношению к кислороду.

Институт органической химии
Академии Наук СССР

Поступило
2.VI.1951

## ЛИТЕРАТУРА

1. C. Paal, L. van Geonber, Arch. Pharm. **246**, 306 (1908); C. A. **3**, 640 (1909).
2. I. P. Fourneau, S. Chantalon, Bull. Soc. Chim. **12** (5), 845 (1945).
3. A. Wohl, Ber. **38** (4), 4154 (1905)
4. W. O. Kermack, W. H. Perkin, P. Robinson, J. Chem. Soc. **121**, 1872 (1922).
5. M. Senkus, U. S. 2, 363. 464 (1944); C. A. **39**, 3008 (1945).
6. D. J. Loder, U. S. 2, 395, 281 (1946); C. A. **40**, 3128 (1946).
7. Wm. F. Cresham, U. S. **2**, 409, 675 (1946); C. A. **41**, 985 (1947).
8. М. Ф. Шостаковский, Н. А. Герштейн, ЖОХ **16**, 937 (1946).
9. М. Ф. Шостаковский, Н. А. Герштейн, ЖОХ **18**, 451 (1948).
10. М. Ф. Шостаковский, Н. А. Герштейн и А. К. Горбань, Изв. АН СССР, ОХН **2**, 212 (1949).
11. M. V. Grignard, A. C. Purdy, Bull. Soc. Chim. **31** (4), 982 (1922).
12. A. Claus, E. Trainer, Ber. **19**, 3004 (1886).
13. E. W. Adams, H. Adkins, J. Am. Chem. Soc. **47**, 1358 (1925); J. de Girard, J., 695 (1880).
14. А. Гуляева и Т. Даугулева, Каучук и резина **10**, № 1, 49 (1937); D. D. Coffman, U. S. **2**, 374, 078 (1945); C. A. **39**, 3976 (1945).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1952, № 1

В. В. КОРШАК и С. В. ВИНОГРАДОВА

# ИЗ ОБЛАСТИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

## СООБЩЕНИЕ 43. ЗНАЧЕНИЕ АЦИДОЛИЗА В РЕАКЦИИ ПОЛИЭТЕРИФИКАЦИИ

В одном из предыдущих сообщений [1] нами была исследована кинетика ацидолиза этилстеарата уксусной кислотой и показано, что этот сложный эфир легко взаимодействует с уксусной кислотой; при 250° равновесие устанавливается при 44% превращения. Было интересно выяснить роль ацидолиза в случае дикарбоновых кислот, так как исходными веществами для получения полиэфиров являются дикарбоновые кислоты. Способность полиэфиров к ацидолизу дикарбоновыми кислотами была установлена давно [2]. Однако с кинетической точки зрения этот процесс не исследовался. С целью изучения реакции ацидолиза мы исследовали кинетику модельной реакции, в качестве которой были взяты этилстеарат и янтарная кислота, а также этилстеарат и адипиновая кислота.

Меншуткин [3] показал, что процесс этерификации многоосновных кислот представляет полное сходство с этерификацией одноосновных кислот и изменение скорости реакции в зависимости от строения идет в том же самом направлении, как и у одноосновных кислот: первичные кислоты показывают наибольшие скорости, третичные — наименьшие. Исходя из имеющихся в литературе данных по вопросам алкоголиза [4] и переэтерификации одноосновными кислотами [5], можно сделать вывод, что и в случае переэтерификации дикарбоновыми кислотами эти закономерности сохраняются в силе. В литературе имеется мало данных об изучении реакции ацидолиза дикарбоновыми кислотами [6], кинетика же этого процесса вообще не подвергалась исследованию, поэтому такое исследование представляет также и самостоятельный интерес. Настоящая работа ставила перед собой цель исследовать протекание процесса ацидолиза дикарбоновыми кислотами во времени при различных температурах, выяснить влияние соотношений исходных компонентов на результат переэтерификации, а также показать, какое влияние оказывает на реакцию ацидолиза серная кислота, так как в литературе имеется указание, что серная кислота катализирует процесс ацидолиза значительно хуже, чем в случае алкоголиза или просто этерификации [7].

### Исходные вещества

В качестве исходных веществ были взяты этилстеарат, полученный нами нагреванием этилового спирта и стеариновой кислоты в присутствии серной кислоты как катализатора. Эфир имел температуру плавления 33° (по литературным данным 33,7°) [8] и эфирное число 182 (вычисленное 179,5); янтарная и адипиновая кислоты предварительно перекристаллизовывались из воды и имели кислотные числа, совпадающие с вычисленными.

### Методика проведения опытов

Опыты по ацидолизу дикарбоновыми кислотами проводились по той же самой методике, что и при исследовании реакции ацидолиза этилстеарата уксусной кислотой [1].

## Методика анализа

Методика анализа продуктов реакции ацидолиза этилстеарата янтарной и адипиновой кислотами, протекающих по уравнению

$$2C_{17}H_{35}COOC_2H_5 + HOOC(CH_2)_n \cdot COOH \rightleftarrows$$
$$\rightleftarrows 2C_{17}H_{35}COOH + C_2H_5 \cdot OOC(CH_2)_n COOC_2H_5.$$

была основана на том, что стеариновая кислота, выделяющаяся в процессе реакции, не растворима в воде, благодаря чему имелась возможность количественного определения янтарной и адипиновой кислот, которые растворимы в воде. Так, при температуре в 20° янтарная кислота растворима в воде в количестве 5,8%, адипиновая в количестве 1,6% [9]. Увеличения растворимости в воде этих кислот можно достичь, повышая температуру растворяющей воды.

Анализ проводился так: содержимое ампулы растворялось в 100 мл дестиллированной воды, нагретой до 50—60°. Растворенная проба оставлялась стоять 10—15 мин. при периодическом встряхивании, затем содержимое колбы охлаждалось до комнатной температуры; осадок отфильтровывался и фильтрат титровался 0,1 *N* раствором едкого натра в присутствии фенолфталеина. Для проверки точности метода были приготовлены эквимолекулярные смеси: 1) 1 моль адипиновой кислоты на 2 моля этилстеарата; 2) 1 моль янтарной кислоты на 2 моля этилстеарата. Каждая смесь расплавлялась, растворялась в дестиллированной воде, нагретой до температуры 50°, и остаток отфильтровывался. Фильтрат титровался 0,1 *N* раствором едкого натра. В присутствии фенолфталеина опыт показал, что адипиновая и янтарная кислоты оттитровывались количественно

## Результаты опытов

### а) Ацидолиз этилстеарата янтарной кислотой

1. Реакция ацидолиза этилстеарата янтарной кислотой проводилась при трех различных температурах 122—123°; 168—169°; 183—184°. Этилстеарат и янтарная кислота были взяты в соотношении (молярном) 2 : 1. Результаты опытов сведены в табл. 1.

Таблица 1

| № ампулы | Количество янтарной кислоты, вступившей в реакцию, в % | Продолжительность нагревания в час. | Температура в °С | № ампулы | Количество янтарной кислоты, вступившей в реакцию, в % | Продолжительность нагревания в час | Температура в °С |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 3,4 | 1 | 122—123 | 4 | 14,3 | 4 | 168—169 |
| 2 | 4,3 | 2 | 122—123 | 5 | 15,8 | 5 | 168—169 |
| 3 | 5,5 | 3 | 122—123 | 6 | 16,0 | 6 | 168—169 |
| 4 | 11,4 | 4 | 122—123 | | | | |
| 5 | 11,6 | 5 | 122—123 | 1 | 11,9 | 1 | 183—184 |
| | | | | 2 | 18,9 | 2 | 183—184 |
| 1 | 9,2 | 1 | 168—169 | 3 | 20,9 | 3 | 183—184 |
| 2 | 12,6 | 2 | 168—169 | 4 | 21,9 | 4 | 183—184 |
| 3 | 12,6 | 3 | 168—169 | | | | |

2. Далее исследовалось влияние различных соотношений эфир — кислота на ацидолиз этилстеарата янтарной кислотой. Ампулы нагревались 5 час. при температуре 168—169°. Результаты опытов сведены в табл. 2.

3. Потом была исследована реакция ацидолиза этилстеарата янтарной кислотой в молярном соотношении 2 : 1 в присутствии серной кислоты, взятой в количестве 1% от веса этилстеарата. Результаты опытов сведены в табл. 3.

Таблица 2

| № ампулы | Количество янтарной кислоты, вступившей в реакцию, в % | Моль эфира / Доля моля кислоты |
|---|---|---|
| 1 | 8,2 | 1:1 |
| 1¹ | 7,7 | 1:1 |
| 2 | 9,6 | 1:0,75 |
| 2¹ | 11,3 | 1:0,75 |
| 3 | 15,9 | 1:0,5 |
| 3¹ | 15,9 | 1:0,5 |
| 4 | 21,4 | 1:0,25 |
| 4¹ | 21,2 | 1:0,25 |
| 5 | 23,2 | 1:0,1 |
| 5¹ | 24,1 | 1:0,1 |

Таблица 3

| № ампулы | Количество янтарной кислоты, вступившей в реакцию, в % | Продолжительность нагревания в час. |
|---|---|---|
| 1 | 51,4 | 1 |
| 2 | 51,8 | 2 |
| 3 | 52,6 | 4 |
| 4 | 54,3 | 5 |

б) Ацидолиз этилстеарата адипиновой кислотой

Реакция ацидолиза этилстеарата адипиновой кислотой проводилась при четырех различных температурах: 122—123°; 168—169°; 183—184°; 250°. При первых трех температурах опыты проводились по указанной выше методике. При температуре 250° ампулы нагревались в парах кипящего динила (250°). Результаты опытов сведены в табл. 4.

Таблица 4

| № ампулы | Количество адипиновой кислоты, вступившей в реакцию, в % | Продолжительность нагревания в час. | Температура в °С |
|---|---|---|---|
| 1 | 7,6 | 1 | 122—123 |
| 2 | 11,7 | 3 | 122—123 |
| 3 | 13,2 | 4 | 122—123 |
| 4 | 13,9 | 5 | 122—123 |
| 1 | 13,3 | 1 | 168—169 |
| 2 | 18,7 | 3 | 168—169 |
| 3 | 19,5 | 4 | 168—169 |
| 4 | 22,4 | 5 | 168—169 |
| 1 | 14,4 | 1 | 183—184 |
| 2 | 16,4 | 2 | 183—184 |
| 3 | 19,6 | 3 | 183—184 |
| 4 | 23,5 | 4 | 183—184 |
| 5 | 23,6 | 5 | 183—184 |
| 1 | 16,9 | 1 | 250 |
| 2 | 18 | 2 | 250 |
| 3 | 23,4 | 3 | 250 |
| 4 | 27,8 | 4 | 250 |
| 5 | 32 | 5 | 250 |
| 6 | 32,4 | 6 | 250 |

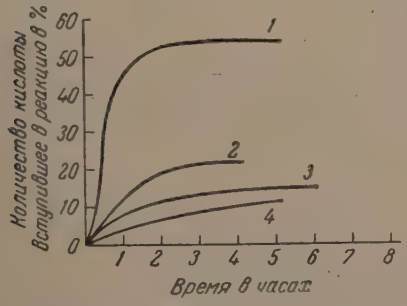
## Обсуждение результатов

Полученные нами результаты изображены графически на фиг. 1 для случая ацидолиза янтарной кислотой (табл. 1 и 3) и на фиг. 2 при различных количествах янтарной кислоты. На фиг. 3 изображены результаты

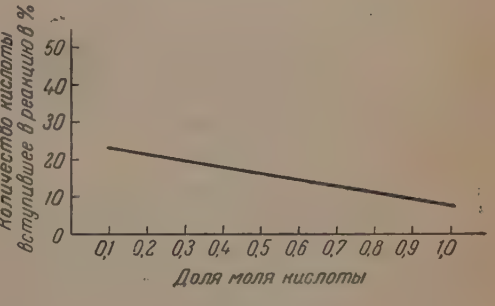
ацидолиза адипиновой кислотой. Из этих фигур видно, что как в случае янтарной, так и в случае адипиновой кислоты, с повышением температуры скорость реакции возрастает. Так, если при 122—123° количество янтарной кислоты, вступившей в реакцию, составляет 11,6%, то при 183—184° оно достигает 21,9%, а у адипиновой кислоты с 13,9% при 122—123° возрастает до 23,6% при 183—184° и до 32% при 250°.

Меншуткин нашел, что скорость реакции этерификации падает с увеличением частичного веса кислоты. В случае переэтерификации этилстеарата адипиновой и янтарной кислотами можно было ожидать сохранения этой закономерности, ибо подобная закономерность в отношении спиртов сохранялась в случае алкоголиза [3]. Однако из кривых видно, что скорость протекания реакции у адипиновой кислоты при 122—123° и 168—169° больше, чем у янтарной кислоты. Это можно объяснить, очевидно, тем, что температура плавления янтарной кислоты 183° и она при температуре реакции находится в твердом состоянии (в эфире янтарная кислота до 183° нерастворима), в то время как адипиновая кислота, температура плавления которой 153°, растворима в эфире и реакция протекает не в гетерогенной среде, как у янтарной кислоты, а в гомогенной. При температуре 183—184° в первые часы скорость переэтерификации у адипиновой кислоты больше, чем у янтарной, однако далее скорость переэтерификации у янтарной кислоты становится большей.

Реакция ацидолиза дикарбоновыми кислотами проводилась без катализатора, и тот факт, что она протекала, свидетельствует о том, что ацидолиз без катализатора возможен. Очевидно, сама кислота в той или иной мере способна катализировать этот процесс. В литературе имеется указание [6] на то, что серная кислота не является хорошим катализатором для ацидолиза. При ацидолизе янтарной кислотой был поставлен опыт с целью выяснения каталитического действия серной кислоты на реакцию ацидолиза. Из кривой фиг. 1 видно, что серная кислота довольно хорошо катализирует процесс. В то время как без катализатора при температуре 168—169° ацидолиз проходил всего лишь на 16%, в присутствии серной кислоты, взятой в количестве 1% от веса этилстеарата, он проходил на 53%, т. е. в 3,3 раза быстрее. При ацидолизе этилстеарата янтарной кислотой было исследовано также влияние на реакцию молярных соотношений эфира и кислоты (фиг. 2). Оказалось, что с увеличением отношения этилстеарат/янтарная кислота процент кислоты, вступившей в реакцию, увеличивается.




Фиг. 1. *1* — *t* 168—169°, катализатор $H_2SO_4$; *2* — *t* 183—184°; *3* — *t* 168—169°; *4* — *t* 122—123°




Фиг. 2

На основании полученных данных (табл. 4) были вычислены константы равновесия, а также константы скоростей прямой и обратной реакций, приведенные в табл. 5.

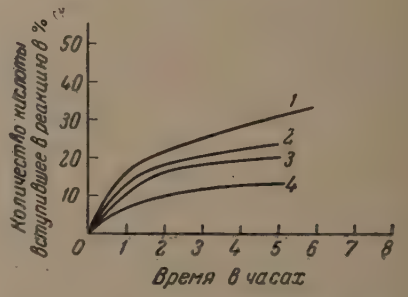
Данные табл. 5 послужили для вычисления энергий активации прямого и обратного процессов, которые приведены в табл. 6.

Таблица 5

| Температура в °С | $K$ | $k_1$ в 1/г·час. | $k_2$ в 1/г·час. | $k_1-k_2$ | $m_1$ | $m_2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 250 | 4,32 | 0,222 | 0,956 | —0,733 | —0,927 | 0,325 |
| 183 | 10,4 | 0,111 | 1,15 | —1,03 | —0,45 | 0,345 |
| 168 | 12 | 0,109 | 1,32 | —1,21 | —0,287 | 0,314 |
| 122 | 38,5 | 0,071 | 2,74 | —2,66 | —0,194 | 0,165 |

Таблица 6

| Температурный интервал в °С | $A_1$ в кал. | $A_2$ в кал. |
|---|---|---|
| 250—183 | 5540 | —1490 |
| 183—168 | 263 | —3940 |
| 168—122 | 3240 | —5830 |
| 250—122 | 3870 | —3490 |




Фиг. 3. *1* — *t* 250°; *2* — *t* 183—184°; *3* — *t* 168—169°; *4* — *t* 122—123°

Полученные результаты показывают, что реакции ацидолиза подвергается часть (в случае адипиновой кислоты при 250°—32%) взятого в реакцию сложного эфира, а в случае катализатора даже половина эфира вступает в эту реакцию. На этом основании можно считать несомненным, что и в случае реакции полиэтерификации этот процесс взаимодействия растущих молекул с исходной молекулой должен играть, наряду с алкоголизом, значительную роль, определяя предельный молекулярный вес и фракционный состав полимеров.

## Выводы

1. Исследована кинетика реакции ацидолиза этилстеарата янтарной и адипиновой кислотами при температурах 122; 168; 183; 250°.

2. Показано, что реакция ацидолиза дикарбоновыми кислотами может протекать и без катализатора, однако серная кислота значительно ускоряет процесс.

3. Найдено, что на процент превращения кислоты в ацидолизе оказывает влияние соотношение молей эфира и дикарбоновой кислоты, взятых в реакцию. Чем больше это соотношение, тем полнее проходит реакция.

4. Показано, что реакция ацидолиза имеет большое значение в процессе полиэтерификации.

Институт органической химии
Академии Наук СССР

Поступило
29.IX.1950

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак и С. В. Виноградова, Изв. АН СССР, ОХН 2, 179 (1951).
2. В. В. Коршак и В. В. Голубев, Изв. АН СССР, ОХН 379 (1949).
3. Н. Меншуткин, ЖРФХО 9, 337, 357, 377 (1877); 19, 345 (1879), 12, 82 (1880); 13, 135, 521 (1881); 14, 62 (1882); 16, 254 (1884); 17, 259 (1885); 19, 623 (1887); 23, 263 (1891).
4. P. R. Fchlandt, H. Adkins, J. Am. Chem. Soc. 57, 193 (1935),
5. E. Cherbuliez, M. Fuld, Arch. Sci. phys. natur. (5) 20, 143 (1937).
6. S. Sherlock u. R. Ocher, Org. Synth. 19, 45—47 (1939).
7. E. Cherbuliez, M. Fuld, Arch. Sci. phys. natur. (5) 20, 143 (1937).
8. L. Heintz, Ann. Phys. 87, 567 (1927).
9. П. Каррер, Курс органической химии, Москва, ОНТИ 1938, стр. 370.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1952, № 1

Е. Д. КАВЕРЗНЕВА, В. И. ИВАНОВ и А. С. САЛОВА

# ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ МАКРОМОЛЕКУЛЫ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПОД ВЛИЯНИЕМ ОКИСЛИТЕЛЕЙ

## СООБЩЕНИЕ 6. ПРИСУТСТВИЕ В ОКСИЦЕЛЛЮЛОЗАХ ГРУППИРОВОК УГЛЕКИСЛЫХ ЭФИРОВ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА ОПРЕДЕЛЕНИЕ УРОНОВЫХ КАРБОКСИЛЬНЫХ ГРУПП

В ходе наших исследований по изучению состава оксицеллюлоз мы установили, что при определении содержания уроновых COOH-групп в оксицеллюлозах, окисленных гипохлоритом натрия в кислой и нейтральной средах, регулярно получаются количества, превышающие общее содержание карбоксильных групп в этих препаратах. Оксицеллюлозы, окисленные в щелочной среде, этого явления не дают.

Таблица 1

**Содержание общих и уроновых COOH-групп в оксицеллюлозах, окисленных NaClO**

| Условия окисления | COOH-группы, эквив. на 100 глюк. остатков | | Разность (1—2) | Условия окисления | COOH-группы, эквив. на 100 глюк. остатков | | Разность (1—2) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | по Са-ацетатн. методу (1) | декарбоксилирование с 12%-ной HCl (2) | | | по Са-ацетатн. методу (1) | декарбоксилирование с 12%-ной HCl (2) | |
| Окислено в кислой среде | 0,42 | 0,76 | —0,34 | Окислено в щелочной среде | 0,38 | 0,43 | —0,05 |
| | 0, 7 | 1,10 | —0,53 | | 0,65 | 0,57 | 0,01 |
| | 0,74 | 1,04 | —0,30 | | 1,44 | 0,83 | 0,66 |
| | 2,95 | 3,82 | —0,87 | | 1,47 | 0,71 | 0,78 |
| Окислено в нейтральной среде | 0,25 | 0,33 | —0,08 | | 3,49 | 1,58 | 1,91 |
| | 0,61 | 0,83 | —0,22 | | 4,32 | 3,06 | 1,26 |
| | 0,76 | 1,01 | —0,95 | | | | |

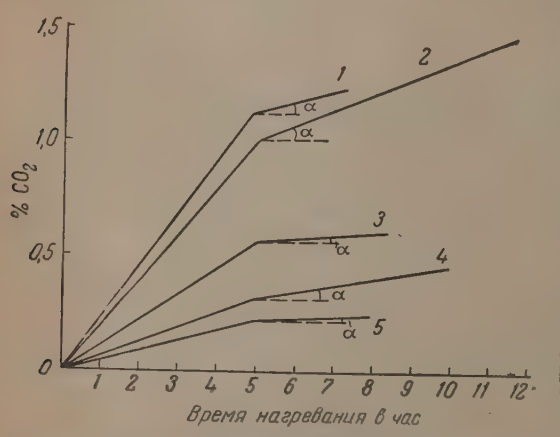
Такие же наблюдения были сделаны Кенионом с сотрудниками при анализе целлуроновых кислот, полученных при окислении $NO_2$ [1]; причины этого явления остались неизвестными, хотя эти авторы и высказывают ряд соображений по этому поводу. Между тем, за этим несоответствием двух аналитических методов могли скрываться не учитываемые при анализе особенности строения оксицеллюлоз. Поэтому мы сочли нужным разобраться в этом вопросе.

Метод определения общих свободных COOH-групп путем титрования уксусной кислоты, освобождающейся при реакции ацетата кальция с COOH-группами в целлюлозе, не вызывал у нас особых сомнений. Этот метод многократно проверялся и сравнивался с другими методами определения кислотности целлюлоз [2,3]. При хорошем удалении зольных

элементов из оксицеллюлоз и при правильном проведении определений (соблюдение pH) кальцийацетатный метод дает хорошее совпадение с методом обратимой адсорбции метиленовой сини и несколько меньшие цифры по сравнению с Ag-фенолятным способом и с методом титрования NaOH в присутствии солей.

Определение уроновых COOH-групп путем декарбоксилирования при кипячении с 12%-ной HCl может при известных обстоятельствах привести к избыточному образованию $CO_2$. Кроме типичных уроновых кислот, при кипячении с HCl подвергаются декарбоксилированию с количественным выходом различные кетокарбоновые кислоты. В незначительной степени реагируют многие оксикарбоновые кислоты, например глюконовая, а также глиоксилевая и щавелевая кислоты [4] и соединения, не содержащие COOH-групп [5], в том числе глюкоза, которая за 5 час. реакции выделяет около 0,2% $CO_2$ от навески. Однако при проведении реакции на чистом хлопке выделение $CO_2$ составляет лишь 0,04% от навески; следовательно, медленное образование глюкозы при гидролизе целлюлозы не может служить причиной повышенного выделения $CO_2$ при анализе оксицеллюлоз.

Выделение $CO_2$ из неуроновых соединений характеризуется медленным течением реакции. Если для полного декарбоксилирования глюкуроновой кислоты достаточно 3—5 час., то образование $CO_2$ из ряда углеводов происходит равномерно, не убывая в течение десятков часов [4]. Поэтому присутствие неуроновых соединений, выделяющих $CO_2$ при кипячении с 12%-ной HCl, должно влиять на результаты длительных опытов и почти не сказывается на определении уроновых кислот в оксицеллюлозах при 5-часовом нагревании, принятом в наших работах.

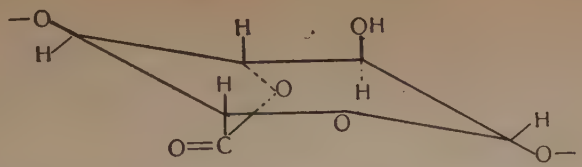



Фиг. 1. Выделение $CO_2$ при кипячении с 12%-ной HCl для оксицеллюлоз кислого и щелочного окисления гипохлоритом; *1*, *2* — pH ~ 3; *3*, *5* — pH 11; *4* — pH 4,6

Кривые декарбоксилирования оксицеллюлоз в наших опытах имеют довольно четкий перегиб после 5-час. реакции, указывающий на окончание декарбоксилирования уроновых кислот. Небольшое выделение $CO_2$ продолжается и после 5 час., причем выделение это ничтожно для окисцеллюлоз, окисленных в щелочной среде, и более интенсивно для препаратов кислого окисления.

Очевидно, происходит очень незначительное дальнейшее декарбоксилирование. Как показывают подсчеты, эти вторичные реакции не могут внести ошибку более 0,02—0,04% в определение уроновых COOH в оксицеллюлозах, даже если не вводить поправки, предложенной Уистлером и др. [5]. Кроме всех этих соображений, характерно, что избыточное количество $CO_2$ выделяют только препараты, окисленные в кислой или нейтральной средах. Логично предположить, что это явление связано с неучитываемыми особенностями строения этих оксицеллюлоз.

Нами было показано [6], что в оксицеллюлозах имеются замаскированные эфирносвязанные карбоксильные группы. Там же были приведены доводы в пользу того, что эти блокированные карбоксилы образуют лактонные связи внутри глюкозных остатков и что всего легче такие связи должны образовываться между COOH у $C_6$- и OH у $C_3$-глюкозных остатков.



Несомненно, что такие скрытые карбоксильные группы не учитываются методами определения свободных COOH-групп, но будут декарбоксилироваться при кипячении оксицеллюлоз с 12%-ной HCl и дадут избыточное количество $CO_2$.

Таким образом, наиболее вероятной причиной завышенных по сравнению с содержанием свободных COOH-групп данных при определении уроновых COOH-групп является участие в реакции лактонизированных уроновых карбоксилов. Чтобы сделать этот вывод вполне убедительным, мы проверили целый ряд других возможных причин повышенного связывания $Ba(OH)_2$ в поглотителях, а именно:

1) Увлечение током продуваемого воздуха образующейся во время реакции муравьиной кислоты (за счет распада углеводов).

2) Окислительный гидролиз неустойчивых продуктов промежуточного распада с образованием новых COOH-групп, подвергающихся декарбоксилированию во время определения.

3) Присутствие в оксицеллюлозах неустойчивых к щелочам углекислых эфиров.

В результате наших исследований мы отвергли первые две из указанных причин и показали большую вероятность наличия в некоторых оксицеллюлозах группировок углекислых эфиров.

Таблица 2

**Определение степени переноса муравьиной кислоты при определении уроновых COOH-групп за 5 час. реакции**

| Взято муравьиной кислоты в мг | Связано 0.02 N $Ba(OH)_2$ в мл | Перешло муравьиной кислоты в мг |
|---|---|---|
| 1,0 | 0,00 | 0,000 |
| 2,0 | 0,04 | 0,036 |
| 2,0 | 0,08 | 0,072 |
| 30,6 | 0,11 | 0,100 |

1. В опытах с 5-часовым кипячением растворов чистой муравьиной кислоты, взятой в количествах, превосходящих те, которые могли присутствовать при определениях уроновых COOH-групп, не было установлено заметного увлечения ее током воздуха.

Связывание 0,1 мл $Ba(OH)_2$ при навеске оксицеллюлозы в 0,4 г дает разницу в определении COOH-групп в 0,01%, а при навеске в 0,2 г в 0,02%, что лежит в пределах точности метода.

2. Возможность окислительного гидролиза была исключена путем замены тока воздуха при определении COOH-групп током очищенного от кислорода азота. Это не изменило результатов определения.

Найдено при анализе в токе воздуха (преп. № 7) — 0,295% $CO_2$

Найдено при анализе в токе азота (преп. № 7) — 0,290% $CO_2$; — 0,308% $CO_2$

Следовательно, окислительные процессы не вызывают избыточного выделения $CO_2$ при анализе.

3. При наличии в оксицеллюлозе группировки углекислого эфира $CO_2$ должен отщепляться уже после омыления разбавленной щелочью на холоду. Для проверки этого предположения были поставлены опыты омыления оксицеллюлоз без доступа $CO_2$ на холоду 1%-ной щелочью, не содержавшей $CO_2$, в течение 1 часа с последующим подкислением и выдуванием $CO_2$, также без подогрева. В этих опытах, как и во всех других, параллельно проводилось определение на одних реактивах и в результате вно-

силась поправка на глухой опыт. При этом был получен вполне четкий результат: исходная целлюлоза почти не выделяла $CO_2$ (опыты 1—3), препараты щелочного окисления также не реагировали (опыты 4—5), а препараты кислого гипохлоритного окисления выделяли малые, но вполне ощутимые количества $CO_2$ (опыты 6—10).

Таблица 3

**Выделение $CO_2$ из оксицеллюлоз после обработки их с 1%-ным NaOH на холоду**

| № опыта | Препарат | Навеска в г | выделилось $CO_2$ в мл 0,02 N $Ba(OH)_2$ | % $CO_2$ от навески | Средний % $CO_2$ | $CO_2$ в эквивал. на 100 глюк. остатков |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Исходная целлюлоза . . . . . | 1,8010 | 0,45 | 0,012 | | |
| 2 | « « | 1,2840 | 0,30 | 0,010 | 0,007 | 0,025 |
| 3 | « « | 0,5160 | 0,00 | 0,00 | | |
| 4 | Оксицеллюлоза, щел. окисления, преп. № 9 | 1,8560 | 0,05 | 0,010 | 0,005 | 0,018 |
| 5 | | 0,4610 | 0,05 | 0,001 | | |
| 6 | Оксицеллюлоза, кисл. окисления, преп. № 7 | 0,5106 | 0,29 | 0,029 | 0,047 | 0,170 |
| 7 | | 0,4278 | 0,65 | 0,065 | | |
| 8 | Преп. № 1, глуб. кисл. окисл. | 2,5122 | 2,70 | 0,047 | | |
| 9 | То же . . . . . | 2,0130 | 1,80 | 0,039 | 0,044 | 0,160 |
| 10 | » » . . . . . | 0,5160 | 0,56 | 0,048 | | |
| 11 | Оксицеллюлоза нейтр. окисления, преп. № 2 | 0,5178 | 0,10 | 0,009 | 0,016 | 0,060 |
| 12 | | 1,5940 | 0,89 | 0,024 | | |

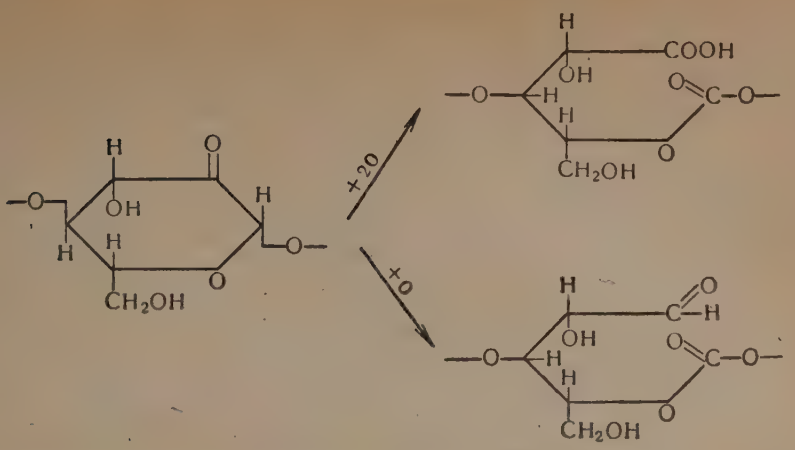
Хотя абсолютные значения цифр в этой таблице очень малы, они заслуживают внимания, так как разработанный в нашей лаборатории микрометод определения $CO_2$ отличается большой точностью и воспроизводимостью и обычно отклонения между параллельными опытами не превышают, как это видно из таблицы, 0,01%.

Таким образом, присутствие в оксицеллюлозах кислого (и нейтрального) гипохлоритного окисления небольшого количества связей типа углекислых эфиров вполне вероятно. Образование их мыслимо путем окислительного расщепления пиранового кольца по кетонной группе с образованием новой альдегидной или карбоксильной группы у $C_2$ и карбонатной связи у $C_1$. Мысль о возможном наличии углекислых эфирных групп в оксицеллюлозах была высказана Штаудингером, но ничем не доказана [7]. (См. стр. 189).

Найденные количества углекислых эфиров, однако, очень малы и не покрывают разницы между содержанием общих и уроновых карбоксилов. Препараты оксицеллюлоз, прошедшие через щелочную обработку на холоду и не содержавшие, следовательно, карбонатных групп, все-таки давали избыточное количество уроновых COOH-групп.

Например, препарат № 7 содержал:

COOH-групп по Са-ацетатному методу — 0,74 эквив. на 100 глюкозных остатков
COOH-групп уроновых . . . . . 1,04 » то же
Углекислых групп . . . . . 0,17 » то же
COOH-групп уроновых
после удаления углекислых групп 0,84 » то же
т. е. больше, чем общих COOH-групп (0,74 экв.)




Поэтому присутствие карбонатных групп в оксицеллюлозах должно способствовать повышенному выделению $CO_2$ при декарбоксилировании, но не является его единственной причиной. Так как прочие рассмотренные нами моменты, которые могли бы действовать в этом направлении, отпадают, то главной причиной преувеличенных значений уроновых COOH-групп в оксицеллюлозах, по сравнению с суммой свободных COOH-групп, следует признать частичную лактонизацию уроновых COOH-групп.

## ВЫВОДЫ

1. Выяснены причины несоответствия в определениях общих и уроновых карбоксилов в оксицеллюлозах, окисленных NaClO в кислой и нейтральной средах.

2. Установлено, что этими причинами являются: 1) участие в реакции лактонизированных уроновых карбоксилов и 2) присутствие в этих оксицеллюлозах небольшого количества углекислых эфирных групп.

3. Группы углекислых эфиров в оксицеллюлозах очень неустойчивы, легко омыляются разбавленными щелочами на холоду и кислотами при нагревании. Эти группы являются одним из факторов, вызывающих большую неустойчивость к щелочам оксицеллюлоз, окисленных в кислой среде.

Институт органической химии
Академии Наук СССР

Поступило
21.IV.1951

## ЛИТЕРАТУРА

1. P. McGee, W. Fowler, W. Kenyon, J. Am. Chem. Soc. 69, 347 (1947).
2. G. T. Davidson, J. text. Inst. 39, 59 (1948).
3. K. Wilson, Svensk Papperstidn. 51, 45 (1948); C. A. 42, 6535 (1948).
4. E. Taylor, W. Fowler, P. McGee, W. Kenyon, J. Am. Chem. Soc. 69, 342 (1947).
5. R. Whistler, A. Martin, M. Harris, J. Research Nat. Bur. Stand. 24, 13 (1940).
6. Е. Д. Каверзнева, А. С. Салова, Изв. АН СССР, ОХН 6, 782 (1951).
7. H. Staudinger, A. W. Sohn, J. prakt. Chem. 155, 177 (1940).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1952, № 1

# ДИСКУССИЯ

Г. В. ЧЕЛИНЦЕВ

## ОТВЕТ КРИТИКАМ НОВОЙ СТРУКТУРНОЙ ТЕОРИИ

Около трех лет назад мной была предложена новая структурная теория [1], развивающая классическую структурную теорию в соответствии с вновь накопленными опытными данными. Препятствием к распространению новой структурной теории служит ожесточенное сопротивление со стороны ингольдистов-паулингистов. Лишенные возможности защищать мезомерно-резонансную теорию в прямой форме, они стремятся, по крайней мере, отвергнуть с порога новую структурную теорию. Пока нет новой теории, способной занять место мезомерно-резонансной теории, у них остается еще надежда на сохранение последней — в том или ином замаскированном виде.

В последнее время было опубликовано несколько статей с критикой новой структурной теории. Рассмотрение этой критики не может не быть полезным. Общим тезисом критиков новой структурной теории является суждение о ее несоответствии «современной физике». Реутов пишет [2]: «Свою теорию Г. В. Челинцев пытается строить, игнорируя современные достижения физики...» Курсанов, Гоникберг, Дубинин, Кабачник, Каверзнева, Прилежаева, Соколов и Фрейдлина пишут: «познание природы химической связи требует приложения и учета всех данных, полученных современной химией и физикой. Одной из попыток построения новой теории химической связи без учета этих данных является предложенная Г. В. Челинцевым «Новая структурная теория». Один из главных пропагандистов теории резонанса Паулинга, Волькенштейн пишет [3]: «нельзя не выразить сожаления, что в наши дни появляются работы, посвященные принципиальным вопросам строения химических соединений и в то же время полностью игнорирующие достижения физической науки. Такие работы (например работы Г. В. Челинцева) находятся в решительном противоречии с лучшими традициями русской передовой науки, традициями А. М. Бутлерова»... и так далее.

Тезис физической несостоятельности новой структурной теории обосновывается с двух сторон. С одной стороны, утверждается, что положенный в основу этой теории закон локализации орбит в одном или двух атомах находится в прямом противоречии с квантово-механическим представлением о волновых свойствах электрона и что, следовательно, новая структурная теория не считается с достижениями современной физики. Это просто недоразумение. Ни в какой квантовой механике нет положения о необходимости размазанности электрона, вследствие его волновых свойств,— во всем мире или во всех атомах частицы. В квантовой механике атомы и молекулы рассматриваются как высокоорганизованные системы, где каждый электрон имеет собственные характеристики, а каждая орбита относится к одному или двум атомным ядрам. Более того, принцип Паули прямо определяет насыщаемость связей, т. е. неспособность электрона к одновременному участию в образовании двух ковалентных связей, т. е. невозможность трех или более атомных электронных орбит. Таким образом, закон локализации электронных орбит в одном или двух атомах находится в полном соответствии с современной физикой и, наоборот, отрицание этого закона в представлении о делокализации электронных орбит является не более чем химическим вариантом идеалистического суждения о свободе воли электрона.

Закон локализации электронных орбит в одном или двух атомах не выдуман мной, но является прямым следствием огромного химического опыта в выражении и предсказании раздельного многообразия частиц. Конкретизированный в структурно-электронных формулах закон локализации орбит определяет соответствие их числа числу реальных частиц и обуславливает предсказательные возможности структурно-электронной теории. Закон локализации электронных орбит в одном или двух атомах оформляет бутлеровское учение о химическом строении в плане электронно-ядерных представлений — только в свете этого закона может быть осмыслено качественное различие во взаимодействиях химически связанных и несвязанных атомов, т. е. бутлеровское утверждение истинности структурных формул. Если бы в природе не существовало закона локализации электронных орбит, если бы действительно волновые свойства электрона предопределяли необходимость размазанности его во всех атомах,— химический мир

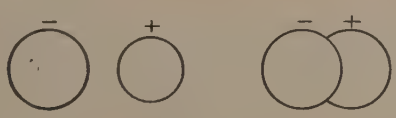
выглядел бы не как совокупность дискретных, скачкообразно взаимопревращающхся молекул (частиц), но как некоторая электронно-протонная плазма.

Представление о делокализации электронных орбит не имеет никакого отношения к современной научной физике и выдумано только в мезомерно-резонансной теории. Единственным обоснованием этого представления являются несоответствия формул сопряженных соединений опытным данным. Это представление является не более, чем гипотетическим допущением, направленным к устранению указанных несоответствий. Причем здесь квантовая механика, современная физика и т. п.?

С другой стороны, тезис физической несостоятельности новой структурной теории обосновывается суждениями о несоответствии ее полученным современными физическими методами опытным данным. Здесь указывается, прежде всего, на то, что орбитно-контактные формулы бензола, этилена, нафталина, антрацена и т. п. находятся в противоречии с данными о наличии центра симметрии в молекуле бензола и об отсутствии дипольного момента в молекулах этилена, нафталина и антрацена. В прямой форме это указание может быть понято только как результат грубого недоразумения. Орбитно-контактные формулы бензола, этилена, нафталина, антрацена и т. п. оказались возможными только в свете представления о гомеополярной электровалентной связи, а плюсы и минусы в этих формулах, как было оговорено, выражают не полярность связей, а заряды атомов, т. е. избыток или недостаток электронов в электронных оболочках атомов, по сравнению с зарядами их ядер. Указание о несоответствии орбитно-контактных формул бензола, этилена, нафталина, антрацена и т. п. опытным данным заслуживает обсуждения только как неудачно выраженное утверждение нелепости обуславливающего эти формулы понятия гомеополярной электровалентной связи.

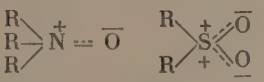
Посмотрим, однако, так ли уже нелепо понятие геомеополярной электровалентной связи, как это кажется на первый взгляд. Общеизвестно, что дипольные моменты ионных молекул всегда снижены по сравнению с рассчитанными на «идеально-ионную связь». В мезомерно-резонансной теории эти данные используются в суждениях о весах ковалентных связей в ионных связях, а в структурно-электронной теории — в суждениях о деформациях электронных оболочек атомов. Со всех точек зрения полярное состояние связи рассматривается не как следствие жесткости (недеформируемости) электронных оболочек атомов, а как следствие различной электрофильности атомов.

Из этого следует, что при интерпретации электровалентной связи в плане закона локализации электронных орбит не может быть никаких принципиальных возражений против представления о возможности выравнивания электронной плотности в такой связи — по способу деформации электронных оболочек разноименно заряженных атомов (показано наглядно):



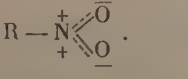

В случае различной электрофильности электровалентных атомов такое выравнивание осуществляется в некоторой степени, в случае же равной электрофильности — оно пойдет до конца, до осуществления гомеополярной электровалентной связи.

Признанию представления о гомеополярной электровалентной связи препятствует то, что между равно электрофильными атомами очевидно энергетически более выгодна ковалентная связь. Однако можно предположить возможность случаев, когда электровалентное устройство связи окажется вынужденным. Представление об электровалентном устройстве связи между мало различными по электрофильности (обычно ковалентно связанными) атомами азота и кислорода, серы и кислорода в «семиполярных системах», где ковалентное устройство связи вступает в противоречие с правилом октета:



— является общепринятым.

Правило октета и факт равной протяженности азотно-кислородных связей в нитрогруппе, в их совокупности, приводят к такой формуле:



из которой следует, что электровалентное устройство связи может оказаться выгодным и в тех случаях, когда ковалентное устройство связи не вступает в противоречие ни с условием резкого различия в электрофильности атомов, ни с правилом октета.

Нетрудно показать, что в сопряженных системах, например в бензольном ядре, электровалентные связи предпочтительнее ковалентных связей — даже в условиях равной электрофильности атомов:

Очевидно, что шесть электровалентных связей энергетически более выгодны, чем три ковалентные связи. Поэтому циклогексатриен псевдомерен бензолу. Вследствие же равной электрофильности углеродных атомов (и в результате деформации их электронных оболочек), электровалентные связи в бензольном ядре гомеополярны. Таким образом, понятие гомеополярной электровалентной связи, в пределах сопряженных систем, далеко от нелепости — оно обосновано и экспериментально и теоретически.

Вторым тезисом критиков новой структурной теории является то утверждение, что понятие надмеханических, соединительно-химических взаимодействий в молекулах равнозначно понятию мистической «жизненной силы». Несмеянов пишет [4]: «Химические связи имеют соединительное значение! Что это, трюизм в духе Козьмы Пруткова? Или это попытка протащить в науку какие-то особые «соединительные отношения», особую химическую силу, сверх обычных известных притягательно-отталкивательных взаимодействий электронов и ядер. на тех же правах, на которых в прошлом столетии фигурировала особая жизненная сила, долженствующая объяснить специфику биологических явлений?»... «Такого рода суждения Челинцев считает применением диалектического материализма в химии!». «В определении Челинцева «реакция имеет значение прерывного изменения химической структуры, предшествуемого, сопровождаемого и последуемого непрерывным изменениям в размещении атомных ядер и электронной плотности», он еще раз показывает, что количественные изменения в размещении ядер и электронов он считает только, так сказать, аккомпанементом реакции, а причины появления нового качества видит в чем-то другом — в той самой таинственной химической силе, которую он называет «соединительным отношением»...

Несмеянов продолжает: «Ясно, что химическая реакция есть прежде всего превращение одной или нескольких дискретных частиц (молекул), обладающих определенными качествами, в одну или несколько других дискретных частиц (молекул), обладающих новыми иными качествами, причем этот качественный скачок совершается путем непрерывного изменения размещения атомных ядер и электронной плотности»... «Отсюда, конечно, никак не следует сводить химические явления к физическим-электрическим (или, тем более, к механическим), так же как биологические явления не сводятся к химическим и физическим, хотя и обусловлены ими, хотя и не содержат никакой дополнительной жизненной силы, а являют собой качественную иную ступень движения материи».

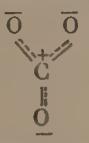
Из всего этого ясно, что Несмеянов не допускает возможности каких-либо иных отношений между электронами и ядрами, кроме пространственно-силовых отношений, и каких-либо иных изменений в химических реакциях, кроме непрерывных переразмещений атомных ядер и электронной плотности Явление дискретной молекулы, по Несмеянову, полностью укладывается в понятие электронно-ядерного агрегата, а явление скачкообразного изменения качества молекул в реакциях — в понятие изменения свойств молекул. Несмеянов признает несводимость химических явлений к механическим явлениям, но рассмотрение химической связи не только как «притягательно-отталкивательного взаимодействия электронов и ядер», а кроме того, как соединительно-химического отношения приравнивает к допущению «таинственной» «жизненной силы».

Все это не находится ни в каком соответствии с философским смыслом понятий дискретности, скачка, качества, количества и свойства. Рассуждения Несмеянова ничем не отличаются от обычных рассуждений механистов, сводящих понятие качества к понятию количества, понятие прерывности — к понятию непрерывности, сводящих понятие скачкообразного качественного изменения структуры вещи к значению изменения ее свойств.

Бутлеровское понятие надмеханического химического строения конкретизирует энгельсовское понятие надмеханического химического движения. Химическое движение отличается от механического движения тем, что оно не сводится к переразмещению атомных ядер и электронной плотности, но сопровождается скачкообразным изменением соединительно-химических отношений электронов и ядер, атомов и атомов — изменением химического строения. Вне понятия химического строения (т. е. совокупности частных соединительно-химических отношений атомов и атомов, электронов и ядер в молекулах, качественно отличных от всеобщих пространственно-силовых от-

ношений атомов и атомов, электронов и ядер—внутри молекулы и между молекулами) понятие надмеханического химического движения не имеет смысла. В бутлеровском понятии химического строения дана попытка познания надмеханических закономерностей в химических явлениях. Не попытки познания надмеханических явлений, а механицизм неизбежно ведет к агностицизму и идеализму.

Кроме вышерассмотренных тезисов, критика новой структурной теории содержит ряд частных замечаний, сосредоточенных в статье Несмеянова — «Ответ Г. В. Челинцеву» [5]. Несмеянов считает, что явление выровненности связей в карбонат-ионе прямо определяет истинность представления о делокализации электронных орбит и что это явление не может быть выражено в формулах новой структурной теории. Однако в новой структурной теории дана формула карбонат-иона [6]:



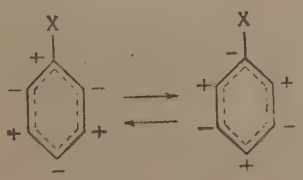
определяющая несостоятельность суждения Несмеянова в обеих частях.

Несмеянов указывает также, что орбитно-контактная формула бензола находится в противоречии с явлением выровненности междууглеродных связей в его молекуле. Однако если даже пренебречь понятием гомеополярной электровалентной связи и ошибочно интерпретировать, как это делает Несмеянов, плюсы или минусы орбитно-контактной формулы бензола (см. выше) не в смысле обозначений зарядности атомов, а в смысле полярности связей, то и в этом случае междууглеродные связи в этой формуле остаются выровненными по протяженности. Поскольку несостоятельность новой структурной теории явлению выровненности связей Несмеянов доказывает примерами карбонат-иона и бензола по совокупности, очевидно, что речь идет о выровненности связей именно по протяженности, а не по размещению электронной плотности между углеродами (в карбонат-ионе все связи полярны). В этом плане суждение Несмеянова о несоответствии орбитно-контактной формулы бензола явлению выровненности связей в бензоле является ошибочным не только по существу, но и логически.

Несмеянов утверждает далее, что, поскольку в новой структурной теории используются правила октета и тетраэдра, она опровергается существованием молекул пятихлористого фосфора, восьмифтористого молибдена и т. п. Однако правила октета и тетраэдра существуют независимо от новой структурной теории и никто не придавал им значения всеобщих законов.

Несмеянов отвергает затем новую структурную теорию на том основании, что из нее, якобы, следует возможность существования устойчивых ароматических молекул циклобутадиена и циклооктатетраена. Однако в новой структурной теории было указано [7]: «пяти- и шестичленность ароматических ядер определяется тем, что энергия изменения валентных углов, необходимая для образования бо́льших или меньших плоских циклов, превосходит выигрыш энергии ароматической связи». Примеры же бензола, карбонат-иона, гуанидин-иона, карбокси-иона, нитрогруппы свидетельствуют о том, что двойные электровалентно-ковалентные (семиполярные) связи располагаются в одной плоскости и образуют валентные углы (при углероде или азоте), близкие к 120°. Таким образом, приведенное суждение Несмеянова является просто недоразумением.

Несмеянов утверждает, кроме того, что в новой структурной теории используются осцилляционные представления. Вне этих представлений невозможно якобы, понять, каким образом орбитно-контактная формула антрацена может быть согласована с отсутствием дипольного момента в его молекуле. Эти представления, в прямой форме, используются, якобы, в моем суждении об отсутствии изомерных монозамещенных бензолов:




Поскольку представление об осцилляции является примитивным представлением о делокализации орбит, основанная на законе локализации орбит новая структурная теория оказывается, по мнению Несмеянова, несостоятельной. Однако новая структурная теория не нуждается в осцилляционных представлениях. Отсутствие дипольного момента в антрацене объясняется гомеополярностью его электровалентных связей, а отсутствие изомерных монозамещенных бензолов—их псевдомерными отношениями [8] (вследствие их легкого взаимопревращения существует только более устойчивая структура).

Несмеянов указывает, наконец, что орбитно-контактная формула бензола равнозначна давно отвергнутым формулам Форлендера и Беркенгейма. Общеизвестно, что Форлендер и Беркенгейм расставляли плюсы и минусы на углеродах бензольного ядра и что явление «альтернирующей полярности» открыто задолго до новой структурной теории. Однако эти формулы были отвергнуты именно потому, что они не могли быть защищены вне данных в новой структурной теории понятий орбитных и контактных связей. Доказательством тому служит критика орбитно-контактной формулы бензола, данная Несмеяновым, — она вполне справедлива применительно к формулам Форлендера и Беркенгейма, но беспомощна в данном случае. Не усматривая различия в названных формулах и не считаясь с содержанием новой структурной теории, Несмеянов, по существу, критикует не эту теорию, а теории Форлендера и Беркенгейма. Такая критика легка, но бьет мимо цели.

Я должен поблагодарить Несмеянова [9] только за два правильных критических замечания. Во-первых, я признаю что использование мной непроверенного суждения Гольдшмидта [10] о наличии оси симметрии третьего порядка в кристаллическом бензоле было ошибочным. Во-вторых, я признаю, что мои суждения о причинах компланарности сопряженных и ароматических систем — также ошибочны. Однако эти ошибки, подобных которым найдется еще немало, никоим образом не затрагивают основ новой структурной теории.

В той же статье «Ответ Г. В. Челинцеву» Несмеянов пишет: «почему Челинцев сам никогда не пользуется своей „новой структурной теорией" в научных целях (а только в целях безудержного самовосхваления)?»... «Почему на основании „новой структурной теории" ее автор не пытался сделать хотя бы самого маленького предсказания новых фактов, не говоря уже о проверке таких предсказаний опытом? Ответ, мне кажется, может быть лишь один. Автор теории убежден в ее непригодности. Я — тоже».

Вопрос о том,почему я не пользуюсь новой структурной теорией в научных целях, неясен. Разве то,что я пользуюсь этой теорией для решения вопроса о строении сотен тысяч сопряженных соединений, для утверждения истинности диалектико-материалистического учения о химическом строении Бутлерова, для опровержения бесплодной, махистской мезомерно-резонансной теории, для устранения духа раболепия и махизма из советской химической науки — не является ее использованием в научных целях? Что же касается моего убеждения в непригодности новой структурной теории, то едва ли возможно предположить, что я мог бы в течение ряда лет перенести всю тяжесть борьбы с монополизировавшими советскую химическую науку ингольдистами-паулингистами, если бы я не был глубоко убежден в правильности и полезности своих суждений.

Остается вопрос о предсказательных возможностях новой структурной теории. Очень жаль, что этот вопрос не был задан своевременно в отношении теории резонанса. Потребовалось несколько лет, пока Несмеянов признал, что «Объяснения, даваемые теорией резонанса, иллюзорны и в лучшем случае представляют собою только описания посредством набора формул» [11]. Повидимому, для определения предсказательных возможностей теории необходимы время и практика.

Посмотрим, все же, какие требования могут быть предъявлены новой структурной теории. Здесь следует учесть, что новая структурная теория и мезомерно-резонансная теория не находятся, по их роли в химической науке,в одном ряду со структурной, стереохимической, координационной и электронной теориями. Каждая из последних теорий вскрывает закономерность того или иного раздельного многообразия химических частиц (структурные изомеры, стереоизомеры, комплексные соединения, радикалы и ионы) и потому ее формулы пригодны для предсказания еще не известных частиц.

Новая структурная теория и мезомерно-резонансная теория созданы не применительно к какому-либо вновь открытому и неохватываемому прежними теориями раздельному многообразию частиц. Они не могут в этом смысле предсказать ничего нового. Однако из этого не следует,что они не должны быть пригодны к предсказанию раздельного многообразия частиц. Поскольку каждая из них является попыткой объединения всех вышеперечисленных теорий, она, прежде всего, должна сохранить все их предсказательные возможности. Следовательно, оценка предсказательных возможностей новой структурной теории и мезомерно-резонансной теории, в отношении раздельного многообразия частиц, может быть осуществлена соответствующим сравнением их друг с другом.

Преимущество новой струтурной теории здесь очевидно. В ней сохранены вскрытые в вышеперечисленных теориях и конкретизированные в их формулах законы и правила химического соединения атомов и атомов, электронов и ядер в частицах — законы локализации орбит и связей, правила валентных чисел, октета и тетраэдра, координационных чисел, координации и октаэдра. В ней сохранено утверждение истинности указанных формул, определяющее соответствие каждой формулы одной реальной частице —возможность предсказания еще неизвестных частиц по еще не присвоенным известным частицам формулам. Наоборот, положенное в основу мезомерно-резонансной теории представление о делокализации орбит логически ведет к отрицанию упомянутых законов и правил, к утверждению фиктивности указанных формул, к предсказанию беспредельного, по сравнению с числом реальных частиц,

множества размещений атомных ядер и электронной плотности, т. е. к полной потере предсказательных возможностей вышеперечисленных теорий.

Если в отношении предсказания раздельного многообразия молекул новая структурная теория только сохраняет возможности классической теории, то в отношении предсказания вообще новых фактов она окажется в высшей степени плодотворной. Замена ошибочных формул сотен тысяч сопряженных соединений правильными формулами не может не повести к обогащению предсказательных возможностей теории химического строения. Время и практика приведут не только к подтверждению истинности новой структурной теории, но и к выявлению ее практической плодотворности.

Несмотря на свое несовершенство, новая структурная теория, даже в ее настоящем состоянии, несравненно более практична, чем мезомерно-резонансная теория. Она послужит надежной основой химической теории на данном этапе развития структурной проблемы.

Нужно четко осознать, что данная в формулах Ингольда и Паулинга возможность обойтись привычными ошибочными формулами сопряженных соединений не способствует, а препятствует развитию химической теории. Следует понять, что никаких иных формул химического строения сопряженных соединений, кроме формул новой структурной теории в плане современных электроно-ядреных представлений быть не может. После того как смысл этих формул будет освоен, они смогут быть упрощены, например:

бензол бутадиен хлористый винил

и тогда они будут не только истинными отражениями молекул сопряженных соединений, но и практически удобными их выражениями.

Советская химическая теория должна быть освобождена от влияний буржуазной теории и должна развиваться в плане достоверного диалектико-материалистического, бутлеровского учения о химическом строении.

Поступило
13.II.1951

## ЛИТЕРАТУРА

1. Г. В. Челинцев, Очерки по теории органической химии, Госхимиздат, 1949.
2. О. А. Реутов, Вопросы философии 3, 315 (1949); Н. Д. Курсанов, М. Г. Гоникберг, Б. М. Дубинин, М. И. Кабачник, Е. Д. Каверзнева, Е. Н. Прилежаева, Н. Д. Соколов и Р. Х. Фрейдлина, Усп. хим. 19, 538 (1950).
3. М. В. Волькенштейн, Усп. хим. 19, 604 (1950).
4. А. Н. Несмеянов, Изв. АН СССР, ОХН 5, 546, 549, 548 (1950).
5. А. Н. Несмеянов, там же, стр. 541—550 (1950).
6. Г. В. Челинцев, Очерки по теории органической химии, Госхимиздат, 1949, стр. 99.
7. Г. В. Челинцев, там же, стр. 114.
8. Г. В. Челинцев, там же, стр. 108.
9. А. Н. Несмеянов, Изв. АН СССР, ОХН 5, 542 и 544 (1950).
10. Гольдшмидт, Стереохимия, 81 (1940).
11. А. Н. Несмеянов, Ученые записки МГУ, вып. 132, стр. 10 (1950).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1952, № 1

А. Н. НЕСМЕЯНОВ

# О «КОНТАКТНЫХ СВЯЗЯХ» И «НОВОЙ СТРУКТУРНОЙ ТЕОРИИ»

В своем ответе критикам новой структурной теории [1] Челинцев касается и некоторых моих критических высказываний [2]. Он признал лишь два сделанных мною конкретных критических довода, имеющих прямое отношение к характеру и проявлению «контактных связей». Это ошибочность привлечения Челинцевым ошибочной оси симметрии третьего порядка в кристаллах бензола к суждению о структуре молекулы бензола и ошибочность его суждения о выводе компланарности олефиновых, ароматических и подобных молекул из свойств контактной связи, как связи октаэдрического происхождения. Однако он считает эти свои ошибки частностями, допускает, что еще много подобного рода ошибок содержит его новая структурная теория, и убежден, что эти ошибки не затрагивают существа его теории. Некоторые другие мои конкретные критические замечания все по поводу той же контактной связи он обходит молчанием (например, тетраэдричность ионов $HgJ_4''$,— соответствующая, по теории Челинцева, орбитной структуре, подобной $CH_4$, и вырывающая таким образом тетраэдрично построенные комплексные соединения из ряда их явных родственников — октаэдрично построенных комплексов; явления ориентации замещения в ароматических соединениях в целом и в 5-членных гетероциклах — в частности и т. д.).

На ряд конкретных критических замечаний он дает ответ. Ввиду того, что я не могу согласиться с удовлетворительностью этого ответа и ввиду того, что я не могу считать частностями для его теории указанные мной и признанные Челинцевым ошибки, я вынужден продолжить обсуждение „новой структурной теории".

Новая структурная теория основывается на признании двух типов связей «орбитных» и «контактных». Орбитные связи описываются Челинцевым, как не имеющие ни одного признака, отличающего их от обычных ковалентных связей. Таким образом, орбитные связи отличаются от ковалентных связей лишь названием. Не они, следовательно, лежат в существе теории Челинцева. Такая роль принадлежит контактным связям. Последние «подчинены правилам координационных чисел координации и октаэдра».* «Они возможны между координационно-ненасыщенными противоположно заряженными атомами, между координационно-ненасыщенными нейтральными атомами-диполями, и между теми и другими, причем в качестве атомов-диполей выступают атомы с октетно незаполненными валентными оболочками и атомы, несущие неподеленные электроны в валентных оболочках. Различия заряженных атомов и атомов-диполей характеризуются тем, что первые способны образовывать контактные связи в направлениях ко всем углам октаэдра (в пределах их координационных чисел), тогда как вторые образуют контактные связи только в направлениях, соответствующих максимальной и минимальной электронной плотности в их объемах. Правило координации является правилом противоположной полярности атомов в направлении контактной связи».

Контактные связи «устроены по способу деформационного обобщения орбитно необобщенных электронов двумя атомами». «Понятие контактной связи соответствует понятиям «физической», «ионной», «электровалентной», «ион»-дипольной», «комплексной», «молекулярной» или «водородной» связей.»

«Понятия орбитных и контактных связей отличаются от упомянутых соответствующих им понятий тем, что в их устройствах выражено их качественное отличие друг от друга и от кулоновских стягивающих сил (например, от «непрямых связей» с атомами второй зоны координации). Как орбитные, так и контактные связи имеют не только стягивающее, но также соединительное (более глубокое в первом случае) значение и коренным образом определяют особенность орбитно или контактно связанных частиц. Как орбитные, так и контактные связи обладают не только кулоновской (в случаях их полярности), но также «собственными энергиями» (более значительными в первом случае), соответственно — энергией орбитного обобщения электронов («обменной», «резонансной») и энергией деформационного обобщения электронов,— определяющими раздельность орбитно или контактно связанных частиц. Стягивающие силы действуют как между соединенными, так и между несоединенными электронами, ядрами и атома-

* Здесь и далее приводятся цитаты из книги Челинцева [3].

ми, и эти силы в значительной степени определяют свойства частиц, но они, в отличие от связей, никак не определяют их качественной обособленности».

Центральными для теории Челинцева моментами являются постулирование им гомеополярных контактных связей и применение им орбитно-контактных связей для объяснения свойств органических непредельных, ароматических и других соединений, где бутлеровская теория строения принимает двойную связь. Это приписывание контактной связи возможной гомеополярности существенно важно, как это явствует уже из «ответа» Челинцева, потому что без этого допущения сразу отпадает все приложение новой структурной теории к химии ароматических и непредельных соединений, т. е. к большей части органической химии. Что же касается химии предельных соединений — это область орбитных, т. е. ковалентных связей, где новая структурная теория не вносит никакой новизны. Таким образом, без гомеополярности контактной связи теория Челинцева существовать не может.

По мысли Челинцева, кроме того, рассмотрение двойных связей в ароматических и непредельных соединениях, как включающих контактные связи, те самые контактные связи, которые характерны для неорганических структур, которые «подчинены правилам координационных чисел, координации и октаэдра», приводит к объединению с единой теоретической точки зрения органической и неорганической химии. Однако единственным, указанным Челинцевым, реальным проявлением природы контактной связи в ароматических, непредельных и т. п. соединениях (если не считать гомеополярности — ведь она не специфична, по Челинцеву, для контактной связи, а даже более свойственна орбитной) являлась, до моего критического замечания, принятого Челинцевым, компланарность этих структур, якобы следующая из октаэдрической природы контактной связи. Вот почему отказ от этого положения, подрывающий объединение органической и неорганической химии на основе контактных связей с их едиными для обеих областей свойствами, не частность для новой структурной теории. Что общего имеет после этого отказа «контактная» связь в этилене с «контактной» связью в поваренной соли, ионах $HgJ_4''$ или октаэдрических комплексах? Речь идет, разумеется, об общем, противополагающемся орбитной связи.

Не является частностью для теории Г. В. Челинцева и его ошибка с осью симметрии, якобы третьего порядка в бензоле. Существенность этой ошибки для теории не в том, что ось симметрии к р и с т а л л а (к тому же ошибочно данная как ось третьего порядка) принята для аргументации симметрии м о л е к у л ы бензола. Существенность заключается в том, что Челинцев привлек ось симметрии т р е т ь е г о порядка для подтверждения своей структурной формулы

бензола Отсюда ясно, какой смысл он придавал (по крайней мере в то

время, когда он писал свою книгу, которую я критиковал) знакам + и —, отличающим соседние углеродные атомы бензола в формуле Челинцева. Теперь он говорит, что отличия между углеродами нет, что его формула, как и реальная молекула, имеет ось симметрии шестого, а не третьего порядка, что контактные связи бензола гомеополярны, что + и — обозначают не полярности, а факт избытка или недостачи электрона сравнительно с зарядом ядра. Но аргументация осью симметрии третьего порядка определенная и убедительная вещь! Она противоречит этим утверждениям. Поэтому моя критика формулы Челинцева за одну скобку с формулами Форлендера и Беркенгейма никак не «бьет мимо цели», а попадает в самую точку. Последовавший в результате этого попадания отказ от оси симметрии третьего порядка в бензоле это уже новая точка зрения. В рамках теории Челинцева она неразрывно связана с постулатом гомеополярности контактной связи. В своих возражениях Челинцев пытается аргументировать в пользу такого, как он сам выражается, нелепого понятия гомеополярной электровалентной связи, как это кажется на первый взгляд [1]. Дело остается таким, однако, отнюдь не только при первом взгляде. Пока под контактной связью разумеется ионная связь, как антипод ковалентной ≡ орбитной,— все в порядке. Когда в ионно построенной молекуле $A^+$ $B'$ предполагают поляризацию электронной оболочки аниона катионом, мы также имеем дело с понятными, достаточно давно примененными в науке способами рассмотрения.

Если атомы A и B одинаковы, то можно допустить неустойчивое состояние $A^+$ $A'$. Однако представить себе такого рода поляризацию катионом $A^+$ аниона $A'$, при которой электронные плотности распределились бы симметрично вокруг обоих A (с плоскостью симметрии, перпендикулярной к линии A — A в середине), молекула была бы гомеополярна, бездипольна, но при этом электроны оболочки бывшего аниона $A'$ продолжали бы принадлежать ему и только ему, это значит покончить с естествознанием и допустить чисто юридические отношения обоих A. Вот, что значит гомеополярная контактная связь! Отказ от оси симметрии третьего порядка и признание оси шестого

порядка в бензоле тем и значительно, что оно является признанием, что эти юридические отношения не оставляют в молекуле никакого материального следа.

Неужели это материализм? Разве это не проявление свободной воли, если не электрона, то ядра? Далеко ли ушли от жизненной силы эти «соединительные отношения» электрона и ядра? Удивительно ли, что «Несмеянов не допускает возможности каких-либо иных отношений между электронами и ядрами, кроме пространственно силовых», в особенности юридических отношений? Если этих юридических отношений не будет, то при таком полном выравнивании электронной плотности $A^+$ $A'$ превратится в А—А с ковалентной ≡ орбитной, как ее хочет называть Челинцев, связью. Таким образом, основная для теории Челинцева способность контактной (≡ электровалентной) связи быть гомеополярной является иллюзорной и отнюдь не может быть обоснована приведенными Челинцевым примерами молекул, подобных нитробензолу, с выравненными электронными плотностями вокруг обоих кислородных атомов и т.п.

Вышеупомянутые юридические отношения и представляют в данном частном случае электрона и ядра те «соединительные отношения», которые, по мнению Челинцева, существуют в молекуле сверх силовых отношений, и которые, насколько можно понять его мысль, обуславливают специфику и химических явлений! Такая точка зрения действительно, по моему мнению, чрезвычайно похожа на признание особой жизненной силы, якобы обуславливающей специфику биологических явлений. Я не сомневаюсь, что Челинцеву неизбежно придется отказаться от этой точки зрения и тем самым от гомеополярности контактной связи (другими словами, от неполярности полярной связи) со всеми вытекающими отсюда для его теории последствиями.

Что касается высказанной мной точки зрения, то хотя Челинцев цитирует мой текст верно, комментирует он его вкривь. «Явление дискретной молекулы,— по А. Н. Несмеянову,— пишет он, полностью укладывается в понятие электронно-ядерного агрегата, а явление скачкообразного изменения качества молекул в реакциях — в понятие изменения свойств молекул» [1]. Я не говорил ничего, из чего можно было бы сделать такой вывод, противоречащий моему утверждению, цитированному Челинцевым «...никак не следует сводить химические явления к физическим — электрическим или тем более к механическим...»[2]. Я говорил о химической реакции, как о «превращении одной или нескольких дискретных частиц (молекул), обладающих определенными к а ч е с т в а м и, в одну или несколько других дискретных частиц (молекул), обладающих н о в ы м и и н ы м и к а ч е с т в а м и...» [2], а Челинцев в своих комментариях пытается мне приписать мнение, что понятие химической реакции я свожу к понятию изменения свойств молекулы. Что это — непонимание Челинцевым разницы между понятиями качество и свойство или особый дискуссионный прием? Как он называется— предоставляю судить читателю. Полагаю, что прием этот того же сорта, как объявление всех критиков собственной теории настоящих и будущих ингольдистами-паулингистами.

Молекула является, конечно, определенным образом построенным * ядерно электронным образованием ** и никаких особых сил, кроме известных физике ядерно-электронных взаимодействий, в ее построении не участвует; однако из этого никак не следует делать вывод, который так хочет приписать мне Челинцев, что суть молекулы этим и ограничивается и что суть химического превращения сводится к перераспределению ядер и электронов реагирующих молекул. Суть реакции, суть химического движения состоят в том, что из одних химических веществ в результате реакции получаются иные химические вещества и эта суть ни к чему не может быть сведена, а составляет специфический объект изучения химической науки. Однако эта суть высшей (сравнительно с физической и механической) формы движения не нуждается ни в каком специальном механизме, ее обслуживающем и обуславливающем сверх известных взаимодействий ядер и электронов.

Ведь, например, в нашем споре с Челинцевым суть не в механическом движении пера по бумаге, не в мускульных сокращениях, его обуславливающих, не в предшествующих и сопровождающих эти акты биохимических и электрофизиологических процессах в коре мозга и в нервах и т. д., а в тех мыслях, которые высказывает в результате и при посредстве этих процессов каждый из нас, и течение и взаимосвязь которых (мыслей) подчинены особым законам. Наш спор, следовательно, никак не сводится ко всем перечисленным и подобным биофизическим и биохимическим актам. Но было бы очевидным идеалистическим заблуждением вследствие этого искать какой-то особой дискуссионной силы, или особых дискуссионных отношений между клетками мозга, и долженствующими быть приписанными Челинцеву в такой большой мере. Точно так же суть теплового движения не сводится к движению механическому, несмотря на то, что последнее лежит в основе теплового движения. Тепловому движению свойственны свои особые законы, изучаемые термодинамикой. Понятие

---

* Например, в смысле межатомных расстояний, уровня энергии и т. д., но не в смысле наличия особых таинственных свойств ядра и электрона, обязывающих последний помнить, что, даже будучи удаленным от своего ядра-хозяина и попавшим в сферу действия другого ядра, он принадлежит хозяину.

** Но не агрегатом, ибо агрегат — случайное нагромождение, а молекула — строго упорядоченное образование — структура. Хотя Челинцев навязывает мне слово агрегат, но я его никогда не употреблял.

температуры не приложимо к отдельной молекуле и ее движению. Второй закон термодинамики не имеет смысла для 2—3 молекул. Однако было бы нелепостью искать каких-то особых «тепловых отношений» этих 1—2—3 молекул и пытаться этими отношениями объяснить законы термодинамики. Аналогично дело обстоит и с химическим превращением и его носителем — молекулой.

После всего сказанного я могу повторить, что если под «соединительными отношениями» Челинцев разумел бы ту специфику высшей (чем механическая и физическая) формы движения, которая и составляет предмет изучения химии и которая проявляется прежде всего в химической реакции, то это ясная и само собой разумеющаяся вещь— трюизм. Если же под соединительными отношениями разуметь некую специфическую силу сверх известных физических взаимодействий в молекуле или в комбинации ядра и электрона, то это, конечно, значит становиться на путь введения в химию аналога жизненной силы. К сожалению, «ответ» Челинцева заставляет думать, что он придерживается именно этого второго взгляда. Если бы это было иначе, совершенно незачем было бы искать противопоставленных силовым «соединительных отношений» во взаимодействии ядра и электрона, не было бы сделано постулирования тех отношений ядра и электрона (в контактной связи), которые мы позволили себе назвать юридическими. Сошлемся здесь в дополнение на цитату из книги Челинцева, приведенную нами на стр. 196, ярко иллюстрирующую сказанное (не буду уж входить в обсуждение того, что связи, по Челинцеву, обладают не только кулоновской, но также собственными энергиями («обменной», «резонансной»)). Таким образом, именно вся концепция Челинцева «не находится ни в каком соотношении с философским смыслом понятий дискретности, скачка, качества, количества и свойства».

Перейду к остальным моим «частным замечаниям», подвергшимся контрвозражениям Челинцева. Челинцев приведением своей выравненной формулы иона $CO_3$ никак не опроверг моей арифметики; его формула, так же как любая другая, учитывающая реальную симметрию иона $CO_3''$, выражает тот факт, что на каждом атоме кислорода имеется $^1/_3$ заряда от каждого из двух электронов аниона и что таким образом электрон распределен более чем между двумя атомами. В этом ведь только и состоит та «делокализация», о которой идет речь.

В своих возражениях по поводу выравненности связей в бензоле Челинцев целиком стоит на позициях гомеополярности контактных связей и тех юридических отношений принадлежности электрона к ядру, которые не оставляют материального следа. По этому вопросу отсылаю читателя к стр. 197.

Челинцев пишет далее, что правила октета и тетраэдра существуют независимо от новой структурной теории (это бесспорно — *А. Н.*) и никто не придавал им значения всеобщих законов. Это уже неверно. Такой смысл придал им не кто иной, как Челинцев (см. цитату на стр. 196). Действительно, если бы геометрию контактной связи Челинцев выводил не из октаэдрических комплексов, а, например, из того же тетраэдрического $HgJ_4''$, то следствием была бы особая устойчивость (вследствие совпадения тетраэдричной геометрии орбитных и контактных связей) тетраэдричной конфигурации олефинов и ароматики, а это абсурд.

Мое критическое замечание Челинцеву относительно того, что его теория предсказывает неустойчивость бензола и устойчивость несуществующего циклобутадиена, отнюдь не является недоразумением, как это полагает Челинцев. Ведь Челинцев аргументирует (как теперь он согласен — ошибочно) плоскостность ароматических структур, исходя из того, что контактная связь устроена по принципу октаэдра, т. е. что угол четырех контактных валентностей 90° (так же как и двух) и они лежат в одной плоскости. Значит, по этому его мнению именно геометрия контактной связи должна была определять конфигурацию ароматической системы, а не геометрия орбитной. Отсюда мой «предсказательный» вывод и моя критика были вполне закономерны и логичны.

Если бы в то время Челинцев стоял на точке зрения, высказанной им в его «ответе» на стр. 193, о том, что валентные углы ковалентных связей более стабильны, нежели валентные углы электровалентных связей, то он не сделал бы вывода о плоскостности бензола за счет контактных связей. Бензол должен был бы тогда быть циклогексаноподобным. Утверждение, что «примеры карбонат-иона, гуанидин-иона, карбоксил-иона, нитрогруппы свидетельствуют о том, что двойные орбитно-контактные (семиполярные) связи располагаются в одной плоскости и образуют валентные углы, близкие к 120°,» есть не больше, чем констатация экспериментального факта, никак не вытекающего из «новой структурной теории» и из геометрии орбитных или контактных связей. К новой структурной теории это утверждение может иметь лишь одно отношение: это еще один добавочный независимый постулат. Неизбежность принятия этого постулата Челинцевым в результате крушения его объяснения плоскостности ароматических структур и олефинов я указал в своем «Ответе Г. В. Челинцеву» [2].

Ведь геометрия контактной связи — ее устройство по принципу октаэдра, остается у Челинцева в силе и после признания им ошибки с объяснением плоскостности ароматических структур. (Эта ошибка основана лишь на забвении того, что две прямые, пересекающие третью, не обязаны лежать в одной плоскости). По крайней мере, он ничего не говорит об отказе от этого свойства контактной связи.

Вряд ли есть необходимость разбирать здесь еще и остальные высказывания Челинцева в защиту новой структурной теории; они столь же мало убедительны.

Возражения против положений новой структурной теории отпадают только по мере отказа ее автора от этих положений. Когда Челинцев откажется от необыкновенных и противоестественных свойств контактной связи и превратит ее в электровалентную связь, неизбежно изгнав ее вслед за этим из непредельных и ароматических структур, и снова введет в эти структуры двойную связь, способную к выравниванию в сопряженных системах, все встанет на свои места. Пока этого не сделано и новая структурная теория (в свойствах контактной связи) отличается от старой, она должна неизбежно вести хотя бы в чем-нибудь к следствиям иным, чем последняя, и это должно поддаваться проверке опытом. Я указал на несколько таких грубо противоречащих опыту следствий, Челинцев отказался от этих следствий вместе с некоторыми свойствами контактной связи, а из совокупности этих свойств в сущности и состоит «Новая структурная теория».

Наш упрек, что сам Челинцев отказывается выводить из своей теории какие-либо следствия для проверки опытом, остается в силе в полной мере. Он убежден, однако, как он пишет, что «Новая структурная теория и мезомерно-резонансная теория созданы не применительно к какому-либо вновь открытому и не охватываемому прежними теориями раздельному многообразию частиц. Они не могут в этом смысле предсказать ничего нового»*. [1]. Комментарии, как говорится, излишни!

При таких условиях наше требование к Г. В. Челинцеву не только о проверке им на опыте следствий новой структурной теории, но и о самой попытке сделать какие-либо предсказания новых фактов, на ней основанные, явно чрезмерно.

Наша химия должна быть решительно очищена от всех нездоровых влияний разлагающейся буржуазной философии и науки. Она должна быть очищена также и от доморощенной вульгаризации науки.

Не сомневаюсь, что совместными дружными усилиями советских химиков это будет сделано и советская химия разовьется еще шире и ярче, в полной мере использовав драгоценное классическое наследство русской химической науки, новейшие данные химии и физики и великую философию марксизма — ленинизма.

Поступило
26.XI 1951

## ЛИТЕРАТУРА

1. Г. В. Челинцев, Изв. АН СССР, ОХН 1, 190 (1952).
2. А. Н. Несмеянов, Изв. АН СССР, ОХН 5, 542 (1950).
3. Г. В. Челинцев, Очерки по теории органической химии, Госхимиздат, 1949.

---

* Разрядка моя. *А. Н.*

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1952, № 1

# ХРОНИКА

С 24 по 31 октября в Ереване в АН АрССР было созвано совещание, посвященное проблеме связи между химическим строением и фармакологическим действием как основе для изыскания новых лекарственных средств.

Это совещание, первое в нашем Союзе, было прекрасно организовано фармацевтической лабораторией АН АрССР, руководимой чл.-корр., профессором А. Л. Мнджояном.

На эту конференцию приехали научные работники Москвы, Ленинграда, Свердловска, Баку и других мест Союза.

Большое число докладов (свыше 20) привлекло много слушателей и вызвало горячие, оживленные прения, значительно способствовавшие выяснению очень важных вопросов, в равной мере волнующих химиков, фармакологов, физиологов и клиницистов. С сожалением было отмечено отсутствие биохимиков, и совещание в своих постановлениях решило принять в дальнейшем меры привлечения к совместной работе клиницистов и биохимиков. Значение последних очень важно для решения вопросов, тесно связанных со свойствами лекарственных препаратов и ролью субстрата организма, непосредственно взаимодействующего с химическим соединением.

Ответственная роль клиницистов при характеристике лекарственного препарата не подлежит сомнению, и их участие в разработке проблемы связи между химическим строением и биологическим действием совершенно необходимо для ускорения разрешения важного вопроса о внедрении химического препарата в сокровищницу фармакопеи.

Из большого числа докладов можно отметить лишь некоторые, имевшие ведущий характер. В качестве вступительного материала был дан краткий исторический очерк развития химико-фармацевтической промышленности в нашей стране.

Заслуженный деятель наук доктор Н. В. Лазарев представил руководящий доклад о некоторых общих вопросах учения о связи между строением и действием. Действительный член АН АССР Х. С. Коштоянц интересно и обстоятельно рассказал о своих экспериментальных физиологических работах о значении сульфгидрильных групп субстрата живого организма и особенно ярко подчеркнул важность учения И. П. Павлова для рациональной постановки фармакологического исследования. К этой теме Х. С. возвращался неоднократно во многих своих выступлениях. «Химия и фармакология холинонегативных средств» была очень хорошо освещена в докладе проф. М. Я. Михельсона (Ленинград). Член-корр. Академии медицинских наук, проф. В. М. Карасик (Ленинград) подробно разобрал основные варианты конкуррентных взаимоотношений между веществами сходного химического строения и поведения.

Интересный фармакологический доклад был представлен проф. М. Д. Машковским (Москва) о химическом строении и антигистаминном действии; им были обоснованы важность и необходимость всестороннего фармакологического изучения испытываемых лекарственных препаратов.

Заведующий фармацевтической лабораторией АН СССР член-корр., проф. О. Л. Мнджоян дал обстоятельный доклад о связи между химическим строением и анестезирующим действием органических соединений. В докладе особенно ценно обозрение оригинальных работ ереванской лаборатории. Это сообщение, а также интересные доклады самих работников фармацевтической лаборатории показали рост ее молодых кадров и дали полную уверенность, что ее химическая работа ведется на высоком химическом уровне и в тесном контакте как с местными фармакологами, так и со многими работниками Ленинграда.

Очень важное сообщение было сделано доктором медицинских наук О. Г. Биргером (Москва) о комбинированной химиотерапии. Как известно, при лечении многих болезней, вызываемых микробами, как сульфамидными, так и антитуберкулезными и другими препаратами, возникают устойчивые расы микробов, не поддающиеся действию этих лечебных средств. Д-р Биргер на многих примерах показал, что хорошим методом борьбы с этим тяжелым явлением может послужить комбинированная химиотерапия.

В блестящем докладе проф. Шемякин (Москва) подробно осветил вопрос строения и биологической активности антибиотиков. Эти соединения, в короткое время образовавшие новый важный раздел органической химии, были разобраны с исключительной ясностью и полнотой.

Из других химических докладов можно отметить доклад проф. О. Ю. Магидсона (Москва) о строении и химиотерапевтическом действии сульфамидных препаратов. Проф. Магидсон принадлежит к числу наших лучших знатоков этого вопроса и сделал очень много ценного и оригинального в этой важной области, установив главнейшие закономерности химического порядка.

Большой интерес представляли также доклады Е. С. Головчинской (Москва) о производных кофеина с различными заместителями в положении 8 и М. Н. Щукиной (Москва) об очень больших ее оригинальных исследованиях по синтезу противотуберкулезных химиотерапевтических препаратов.

В связи с докладом М. Н. Щукиной можно отметить и интересное сообщение В. Г. Африкян (Ереван) о зависимости химического строения и противотуберкулезного действия некоторых амидов.

Нет возможности перечислить все интересные вопросы, рассмотренные на совещании, давшие богатый материал по основному вопросу о химическом строении и биологическом действии органических веществ.

Совещание отметило и многие недостатки в химической работе и в фармакологическом исследовании и предложило очень много ценного для устранения крупных и мелких неполадок как в научно-исследовательских институтах, так и в других научных учреждениях и в производственных организациях.

Единогласно были приняты предложения о необходимости вести химическую работу на основе учения Бутлерова — Марковникова, больше обращать внимание на изучение физических свойств органических соединений и, вообще, точнее и подробнее их характеризовать во всех отношениях.

Фармакологическое изучение лекарственных препаратов необходимо вести в духе основных положений И. П. Павлова, давшего все предпосылки для создания рациональной фармакологии и экспериментальной медицины. Очень важное постановление вынесло совещание о создании общего центра для объединения всех организаций, работающих по проблеме «химическое строение и действие», и было решено просить Президиум АН СССР об организации такого центра.

Совещание дало большой материал по проблеме «строение и действие», постановило возможно быстро напечатать «Труды Совещания» и предложило в ближайшем будущем созвать второе такое совещание, посвященное вопросу о строении и биологическом действии природных соединений.

---

## СОВЕЩАНИЕ ПО ОСНОВНЫМ ПРОБЛЕМАМ НАУЧНОЙ ФОТОГРАФИИ

В период с 29 июня по 4 июля 1951 г. в Одессе состоялось Всесоюзное совещание по основным проблемам научной фотографии, организованное Комиссией по научной фотографии и кинематографии при ОХН Академии Наук СССР и Одесским государственным университетом им. И. И. Мечникова.

В совещании приняло участие большое число представителей различных отечественных научных учреждений и промышленности. Делегаты и докладчики были представлены от нескольких институтов Академии Наук СССР, от Института органической химии Академии Наук УССР, от Московского гос. университета, от Одесского гос. университета, от Всесоюзного научно-исследовательского кино-фото-института, от Государственного оптического института, от Ленинградского института киноинженеров, от фабрик и студий Министерства кинематографии СССР и многие другие.

Открывая совещание, председатель Комиссии по научной фотографии и кинематографии, член-корр. АН СССР, проф. К. В. Чибисов указал, что это совещание является шестым всесоюзным совещанием по научной фотографии. Первые три совещания состоялись до Отечественной войны : в 1932, 1937 и 1941 гг. После окончания войны работа по созыву всесоюзных совещаний легла на вновь организованную Комиссию по научной фотографии Академии Наук СССР. За это время состоялись три совещания, четвертое — в 1949 г. в Москве· на этом совещании рассматривались научно-технические применения фотографии и кинематографии; пятое — в 1950 г. также в Москве, посвященное вопросам цветной фотографии и кинематографии и, наконец, данное шестое совещание по основным проблемам научной фотографии, созвано в г. Одессе. Выбор места шестого совещания был не случаен: г. Одесса, в лице Научно-исследовательского института физики при Одесском государственном университете, является одним из научных центров в области фотографии. Этот центр образовался трудами одного из старейших советских физиков— профессора Е. А. Кириллова, создавшего научную школу и в течение двадцати пяти лет непрерывно возглавлявшего указанный научно-исследовательский институт. Созывая совещание в г. Одессе, Комиссия по научной фотографии и кинематографии Академии Наук СССР отметила тем самым двадцатипятилетие Института физики ОГУ и высокополезную деятельность проф. Е. А. Кириллова и его научной школы.

На совещании подверглись широкому обсуждению три основные проблемы научной фотографии, на которых зиждется вся фотографическая техника, включая и кинема-

тографию: 1) природа светочувствительности и скрытого фотографического изображения, 2) оптическая сенсибилизация и 3) процесс фотографического проявления.

При обсуждении природы светочувствительности и скрытого фотографического изображения (три заседания) видное место заняли работы Е. А. Кириллова и его учеников (С. И. Голуб, А. С. Фоменко, Ж. Л. Броун, М. Е. Фонкич, Т. Я. Сёра, А. Б. Котляровский и др.; с докладами выступили Е. А. Кириллов, Ж. Л. Броун и М. Е. Фонкич). В этих работах, представляющих большой интерес для теории скрытого фотографического изображения, было показано, что поглощение фотохимически и аддитивно окрашенных кристаллов галоидного серебра имеет тонкую структуру с рядом максимумов по всей области от 350 до 750 mμ. Эти максимумы светопоглощения близко соответствуют максимумам фотопроводимости. Представляет интерес, что максимумы поглощения в интервале 450—540 mμ и для 600 mμ в кристаллах хлористого, бромистого и иодистого серебра удовлетворительно совпадают, что указывает на слабое влияние кристаллической решетки основного материала на структуру соответствующих центров окрашивания. Аналогичные структуры были найдены не только для свободных кристаллов, но и для экспонированных бромосеребряных фотографических эмульсий. На основании этих исследований был сделан вывод, что в окрашенном галоидном серебре, кроме коллоидных частиц, существуют атомарные центры и комплексы из двух, трех и более атомарных центров. Атомарные центры при увеличении засветки или напыления серебра вырастают в коллоидные центры. Центры, вызывающие тонкую структуру, сохраняются и при экспозициях, вызывающих интенсивную окраску. Спектр центров, расположенных внутри кристалла, имеет аналогичную структуру, но с другим распределением интенсивностей. Поглощение фотографической эмульсии, еще не подвергавшейся действию света, также имеет тонкую структуру. Таким образом, центры, с которыми связана тонкая структура, возникают не только на всех стадиях фотохимического процесса, но и во время созревания фотографической эмульсии. Было исследовано также (Ж. Л. Броун) усиление скрытого фотографического изображения действием света. Найдено, что слабая вторая экспозиция превращает сублатентные центры в центры проявления, мало влияя на остальные частицы скрытого изображения.

О природе центров свечения галогенидов серебра доложила К. В. Шалимова. В этой работе была исследована люминесценция хлористого, бромистого и иодистого серебра при температурах жидкого воздуха. Фосфоры получались путем сублимации соответствующих солей серебра. Найдено, что активатором люминесценции служит серебро. На основании полученных результатов был сделан вывод, что люминесценция галоидосеребряных фосфоров, содержащих как малые, так и большие концентрации активатора, обусловлена атомами серебра. Дополнительное увеличение содержания атомов серебра в решетке фосфора под действием света приводит к такому состоянию активатора, которое характеризуется спектром поглощения и отсутствием люминесценции. Этот активатор, находящийся в неустойчивом вырожденном состоянии, можно сопоставить со слабо связанными с решеткой кристалла атомами серебра, поглощения которых были изучены Е. А. Кирилловым. Дальнейшее образование атомов серебра под действием света приводит к образованию коллоидных частиц серебра, которые дают поглощение центров окраски и не показывают свечения.

Об окрашивающих центрах в галоидосеребряных кристаллах доложил Ф. Ф. Волькенштейн, развив при этом новые представления о механизме фотохимического окрашивания кристаллов и о физической природе центров окрашивания. Докладчик обратил внимание на то, что в настоящее время нет достаточных оснований для окончательного выбора модели F-центра. Как представление Я. И. Френкеля и Поля, согласно которому F-центр есть атом серебра (электрон около междуузольного иона серебра), так и представление Де-Бура, по которому F-центр является электроном, расположенным в вакантном месте аниона, имеют одинаковые права на существование.

П. В. Мейкляр доложил о природе фотохимической и фотоэлектрической чувствительности кристаллов галоидного серебра и фотографического слоя. Сопоставление кривых фотоэлектрической чувствительности галоидного серебра с кривыми спектральной чувствительности фотографических слоев такого же состава приводит к заключению, что максимум кривых спектральной чувствительности в синефиолетовой и в близкой ультрафиолетовой областях спектра определяется поглощением света F-центрами (которые в галоидосеребряных кристаллах по своей природе аналогичны F-центрам щелочногалоидных кристаллов). F-центры в кристаллах галоидного серебра могут образовываться как под действием света, так и при изготовлении эмульсий, как термическим путем, так и в результате взаимодействия лабильной серы, присутствующей в желатине, с галоидным серебром. Образующиеся F-центры частично соединяются в центры металлического серебра. При поглощении света эмульсионным кристаллом освобождаются электроны как с F-центров, так и с ионов галоида. Однако фотоэффект с F-центров играет главную роль, так как он проходит с бо́льшим квантовым выходом.

Интересный доклад о связи системы оптических уровней ионных кристаллов с их рентгеновским спектром поглощения был прочитан А. Н. Костаревым. К. В. Чибисов сделал доклад о несостоятельности теории сернистосеребряных центров светочувствительности Шеппарда. На основании экспериментальных результатов докладчика, полученных совместно с А. А. Михайловой и А. А. Титовым, сделан вывод, что эффект химической сенсибилизации сернистыми соединениями, наблюдав-

пийся Шеппардом, описан не только неточно, но и неверно по существу, а поэтому предложенная им в 1925 г. и широко распространенная теория должна быть признана в целом несостоятельной. Как показал докладчик, роль сернистых соединений сводится к ускорению химического созревания лишь постольку, поскольку они в состоянии ускорить восстановительный процесс, оказывающий непосредственное влияние на изменение фотографических свойств эмульсии в стадии второго созревания. Что касается механизма ускорения химического созревания, то наблюдаемое ускорение, повидимому, обусловлено увеличением реакционной способности ионов серебра кристаллической решетки, находящихся возле серебряного центра, в результате адсорбции молекул «ускорителя» по месту ионов брома.

И. М. Ратнер от имени своего и А. А. Титова доложила о роли внутренних центров, образующихся при освещении эмульсии в процессе созревания. Наблюдавшееся десенсибилизирующее действие внутренних серебряных центров хорошо согласуется с более ранним наблюдением К. В. Чибисова, А. А. Титова и А. А. Михайловой. Механизм этого действия объясняется конкурирующим стремлением внутренних центров с поверхностными к обладанию фотоэлектронами. В работе, кроме того, было показано, что образование металлического серебра путем засветки фотографической эмульсии в стадии первого созревания только вначале приводит к уменьшению светочувствительности, при дальнейшем же увеличении освещения наблюдается снова рост светочувствительности. Полученные данные имеют существенное значение для понимания роли внутренних центров.

О свойствах фотографических слоев при непрерывном освещении различной длительности и при прерывистом освещении доложил А. Л. Картужанский. Найдено, что закономерности, наблюдаемые для прерывистого освещения, в основном сходны с закономерностями, наблюдаемыми для непрерывного освещения. Вместе с тем, количественные различия двух эффектов, а также ряд особенностей, присущих явлению прерывистого освещения, указывают на существование различий в механизме обоих явлений. Эти различия, как можно предположить, связаны с тем, что процесс образования скрытого изображения продолжается также во время темновых пауз.

В докладе И. М. Ройха был освещен вопрос о действии паров перекиси водорода на скрытое изображение. Было показано, что перекись водорода на различных уровнях освещения может действовать на скрытое изображение не только усиливающим образом, но и ослабляющим, что связано, повидимому, с двоякого рода (восстановительной и окислительной) функцией перекиси водорода.

О последующем действии электронов и света на фотографические слои доложил С. Г. Гренишин. Найдено, что при малой чувствительности слоя к электронам образующиеся центры скрытого изображения подобны центрам, образующимся при кратковременном и интенсивном освещении. При большой чувствительности слоя к электронам образующиеся центры скрытого изображения подобны по свойствам центрам, образующимся при слабом и длительном освещении.

Б. А. Барщевский доложил о квантовом выходе при фотохимических и фотоэлектрических процессах в галогенидах серебра и подверг критике ранее применявшиеся (Гильш и Поль, Лефельд) методы расчета квантового выхода. В докладе отсутствовали, однако, сколько-нибудь убедительные теоретические обобщения, а также не было приведено никаких экспериментальных данных.

Обсуждению проблемы оптической сенсибилизации было уделено два заседания. Значительная часть докладов касалась механизма оптической сенсибилизации. Е. К. Пущейко от имени А. Н. Теренина и своего доложила о сенсибилизации красителями внутреннего фотоэффекта в полупроводниках (ZnO, ZnS, TlCl, TlBr, TlJ, AgCl). Применялся метод конденсатора, позволивший обнаруживать не только положение локальных уровней в полупроводниках, но и прослеживать накопление в них электронов. Исследованные полупроводники обладают собственной фотоэлектрической чувствительностью в близком ультрафиолете или в коротковолновой области видимого спектра. В результате адсорбции красителей появляются максимумы фотоэффекта в видимой области спектра, не обусловленные микрокристаллами красителя, осажденными на поверхности полупроводников, а вызванные адсорбированными молекулами. Было показано далее, что фотоэффект в области сенсибилизации обнаруживает значительный температурный коэффициент, в то время как собственная чувствительность при изменении температуры менялась незначительно. Было показано также, что сенсибилизирующая способность (у TlJ) зависит от концентрации F-центров в полупроводнике. Проведенными опытами, таким образом, показана возможность электронного обмена и накопления электронов в кристалле при поглощении света молекулами, локализованными на его поверхности, что представляет большой интерес для теории оптической сенсибилизации.

Ю. Н. Гороховский доложил работу, выполненную совместно с Б. В. Барбариным и Е. И. Ожерельевой, касающуюся связи между адсорбцией сенсибилизаторов, светопоглощением и светочувствительностью сенсибилизированных фотографических слоев. Для опытов использовались эмульсионные кристаллы, выделенные из фотографических эмульсий путем фракционированного центрифугирования. Найдено, что адсорбция сенсибилизирующих красителей зависит от размеров эмульсионных кристаллов (увеличивается с уменьшением размеров), от состава твердой фазы (увеличивается при переходе от хлористого через бромистое к иодистому серебру) и от продолжительности

химического созревания эмульсии. Было обнаружено, далее, совпадение кривых спектральной чувствительности и кривых светопоглощения адсорбированных красителей (за исключением эритрозина). На основании экспериментальных результатов сделан вывод, что структура адсорбционного слоя зависит не только от исходного состояния красителя в растворе, но и от изменений этого состояния в адсорбционном слое по мере адсорбции. Об адсорбции сенсибилизаторов на чистом бромистом серебре было сообщено в работе К. С. Ляликова и З. Л. Петрушкиной. В этой работе было показано, что мономолекулярный слой сенсибилизатора адсорбируется на бромистом серебре необратимо.

О квантовом выходе сенсибилизированного фотолиза бромистого серебра доложила С. В. Натансон. Величины квантового выхода для ряда красителей определялись при длинах волн 436 и 578 mμ, что соответствует собственной чувствительности бромистого серебра и полосе сенсибилизации, отвечающей молекулярному состоянию красителя в растворе. Найдено, что квантовый выход фотолиза в полосе собственной чувствительности бромистого серебра несколько изменяется в присутствии красителей, не поглощающих в этой области спектра. Величина квантового выхода тем меньше, чем сильнее выражена склонность красителя к десенсибилизирующему действию. Величины квантового выхода фотолиза в полосе сенсибилизации находятся в определенном соответствии с фотографической эффективностью красителей.

А. В. Борин доложил о влиянии желатины на спектр поглощения бензпикарбоцианинового красителя. Краситель обнаруживал длинноволновую полосу поглощения (J-полоса) и коротковолновый максимум поглощения (β-полоса). Для различных желатин интенсивность этих полос достигала значительных колебаний, причем различные фракции желатины, получаемые путем фракционированного растворения желатины в воде, влияли различно на указанные две полосы. Относительная интенсивность этих полос зависела также от взаимодействия белой желатины с поверхностью расплавов бромистого серебра как чистого, так и содержащего $Ag_2S$. Полученные результаты интерпретировал с точки зрения взаимодействия красителей с молекулами желатины. Вопросы синтеза оптических сенсибилизаторов и связи между строением и сенсибилизирующей способностью красителей были рассмотрены в докладах Е. Д. Сыч и И. И. Левкоева.

Е. Д. Сыч от имени А. И. Киприанова доложила о работах Института органической химии Академии Наук УССР по синтезу оптических сенсибилизаторов. Институт выполнил весьма большой объем работы по синтезу красителей разнообразных классов. При исследованиях красителей было обнаружено большое значение пространственных затруднений в молекулах красителей на цвет и другие свойства, в том числе на сенсибилизирующую способность красителей.

И. И. Левкоев доложил об отношениях между строением сенсибилизирующих красителей и их фотографической активностью. На многочисленных примерах красителей, синтезированных в лаборатории, руководимой докладчиком, были рассмотрены сенсибилизирующие свойства красителей в зависимости от их строения. При этом было прослежено влияние заместителей как в ядрах, так и в полиметиновой цепи, влияние длины полиметиновой цепи, строения гетероциклических ядер и др. Было указано также на большое значение основности красителей для сенсибилизирующего действия (вуалирующее действие в случае сильной основности и десенсибилизирующее действие при малой основности красителя). В рамках заседаний, посвященных оптической сенсибилизации, выступила с докладом также И. И. Брейдо по вопросу влияния оптической сенсибилизации на разрешающую способность эмульсий.

Проблемам фотографического проявления было посвящено три заседания. Г. П. Фаерман выступил с двумя докладами. Первый из них, носящий обзорный характер, был посвящен современному состоянию электрохимической теории проявления. Эта теория, в течение длительного времени систематически разрабатывавшаяся докладчиком совместно с сотрудниками (С. Г. Богданов, В. А. Вейденбах, А. И. Кан-Коган, С. И. Чербов, Н. Н. Шишкина), смогла объяснить значительное количество фактов, касающихся зависимости свойств проявителей от их состава, а также некоторые вопросы механизма проявления. Во втором докладе Г. П. Фаерман на основании экспериментов, выполненных совместно с Е. Д. Воейковой, рассмотрел механизм каталитического действия центров проявления. Основываясь на электрохимических представлениях, было сделано предположение, что каталитическое действие в процессе проявления будут иметь металлы или соединения, обладающие электронной проводимостью. Опыт подтвердил это предположение для реакции восстановления азотнокислого серебра некоторыми проявляющими веществами.

В докладе С. Г. Богданова и Н. В. Полякова было рассмотрено значение буферности проявляющего раствора для процесса проявления. Опыты показали, что проявители, одинаковые по составу, но с различной величиной кислотноосновной буферной емкости, проявляют неодинаково, причем проявители с малой бефурной емкостью обладают «выравнивающими» свойствами. Работа показала, вместе с тем, что состав проявителя в слое, вследствие затрудненного обмена, может быть другим, чем в наружном растворе, что также связано с буферной емкостью проявителя и что имеет весьма важное значение для результатов проявления.

Н. Н. Шишкина доложила о зависимости процесса проявления от температуры. Она показала, что основные положения электрохимической теории приложимы также при исследовании зависимости проявления от температуры, поскольку они дают воз-

можность составлять расчетным путем различные проявители, обеспечивающие равноценные результаты независимо от температуры.

К. С. Ляликов от имени своего и В. Н. Пискуновой доложил о микрофотографическом исследовании процесса проявления. Авторы указанным методом пытались решить вопрос о роли растворителей в проявителе и определить абсолютные скорости роста кристалла серебра при проявлении. Полученные результаты заставили высказать серьезное сомнение в том, что при нормальном химическом проявлении реакция идет через раствор. Для решения второго вопроса был разработан статистический метод исследования проявленных микрокристаллов бромистого серебра. Был обнаружен автокаталитический характер проявления зерна с затуханием скорости, однако к концу проявления зерна.

В. И. Шеберстов доложил об исследовании кинетики проявления фотографических слоев. Было показано, что уравнение мономолекулярной реакции хорошо приложимо к скорости проявления изображения только в отдельных случаях при работе с проявителями, обладающими высокими значениями степени избирательного действия. Проявление вуали часто хорошо следует уравнению прямой линии, что объяснено образованием центров вуалирования в процессе проявления. Для объяснения экспериментально наблюдаемой зависимости скорости проявления от времени докладчик привел теоретические соображения, учитывающие распределение частиц скрытого изображения различной активности по зернам и автокаталитический характер проявления отдельного зерна.

Н. М. Зюскин доложил о растворении бромистого серебра в процессе фотографического проявления. Опыты заключались в контактировании серебряных изображений и фотографических слоев, пропитанных проявителем, причем после контактирования фотографические слои подвергались проявлению. При этом наблюдалось растворение бромистого серебра в местах фотографического слоя, приходившихся против серебра изображения, и усиление серебряного изображения в этих местах. Эта работа указывает на значение диффузионных процессов и растворимости бромистого серебра в процессе проявления.

По всем докладам развернулась оживленная дискуссия.

В заключение работы совещания была принята резолюция. В этой резолюции указано, что углубленные исследования сущности фотографического процесса не только позволили в короткий срок довести советскую химико-фотографическую, кинематографическую и оптическую промышленность до технического уровня соответствующих отраслей промышленности крупных капиталистических стран, а в отдельных вопросах занять и ведущее место, но и создали предпосылки для дальнейшего мощного развития этих отраслей промышленности. Успехи теоретической работы в области фотографии в СССР объясняются в первую очередь комплексным и плановым характером научных исследований, ведущихся в тесной связи с потребностями промышленности. Успехи теоретических исследований в области научной фотографии в значительной степени обусловлены также работами, ведущимися в сопредельных областях физики и химии.

Совещание в принятой резолюции наметило также важнейшие задачи, стоящие перед работниками в области теоретической фотографии:

1. Дальнейшее изучение природы тонкой структуры спектров поглощения фотохимически окрашенных галоидных солей серебра, открытой Е. А. Кирилловым с сотрудниками. Развитие работ по сопоставлению фотохимической и фотоэлектрической чувствительности галоидных солей серебра и выяснение природы центров окрашивания и их связи с фотографической чувствительностью. Дальнейшее развитие исследований природы и происхождения центров чувствительности кристаллов фотографических эмульсий. Постановка исследований в области фотографического действия различных излучений в широком интервале длин волн.

2. Постановка исследований квантового выхода в области собственной и сенсибилизированной чувствительности фотографических эмульсий. Развитие исследований как механизма оптической сенсибилизации, так и сенсибилизируемости фотографических эмульсий. Постановка исследований в направлении установления связи между строением сенсибилизаторов, их физико-химическими свойствами и сенсибилизирующим действием.

3. Исследование механизма каталитического действия серебра в процессе проявления. Изучение кинетики проявления как отдельных эмульсионных кристаллов, так и фотографического слоя в целом. Изучение влияния диффузионных процессов на фотографическое проявление. Исследование влияния различных факторов на конечные результаты фотографического проявления.

В резолюции отмечена задержка в публикации материалов совещаний и дискуссий, организуемых Комиссией по научной фотографии и кинематографии. Совещание нашло необходимым, вместе с тем, как отмечено в резолюции, рекомендовать Бюро Комиссии по научной фотографии и кинематографии Академии Наук СССР, снова возбудить ходатайство об организации специального журнала по научной фотографии и кинематографии.

# СОДЕРЖАНИЕ

А. Е. Арбузов. 90 лет теории химического строения А. М. Бутлерова . . 3
Б. А. Арбузов. Развитие органической химии в свете учения А. М. Бутлерова . . . . . 14

## НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Б. А. Никитин и М. П. Ковальская. О соединениях благородных газов и их аналогов с фенолом . . . . . 24
Н. В. Агеев и Л. Н. Гусева. Экспериментальное изучение электронной плотности в кристаллах. Сообщение 5. Электронная плотность $Mg_2Si$ . . 31
П. С. Шантарович. Кинетика полимеризации соединений с сопряженной связью. Полимеризация метилакрилата . . . . . 40
В. Н. Свешникова. Исследование растворимости во взаимной системе $CaSO_4$ — KCl — $H_2O$ при 55° . . . . . 44
Л. Я. Марголис и О. М. Тодес. Каталитическое окисление этилена на хромите магния . . . . . 52
С. З. Рогинский и М. И. Яновский. Теория хроматографии на неоднородных поверхностях. Сообщение 1. Определение функции распределения участков твердой поверхности по теплотам адсорбции из десорбционных кривых . . . . . 59
С. З. Рогинский и М. И. Яновский. Теория хроматографии на неоднородных поверхностях. Сообщение 3. Динамика адсорбции смесей на неоднородных поверхностях . . . . . 64

## ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

О. В. Ногина, Р. Х. Фрейдлина, А. Н. Несмеянов. Новый метод синтеза хлористых триалкокситианов . . . . . 74
А. Н. Несмеянов, В. А. Сазонова, Е. И. Васильева. Стереоизомерные эноляты натрия . . . . . 78
Н. К. Кочетков, А. Н. Несмеянов и Н. А. Семенов. Синтез изоксазолов на основе β-хлорвинилкетонов . . . . . 87
О. А. Реутов и О. А. Птицына. Синтез ароматических сурьмяноорганических соединений через арилазокарбоновые соли . . . . . 93
В. М. Родионов и Н. Г. Ярцева. Исследования в области β-аминокислот. Синтез и превращения β-аминомасляной кислоты . . . . . 103
В. М. Родионов и Б. И. Куртев. Синтез и характеристика β-(β-нафтил)-β-аминопропионовой кислоты и некоторых ее производных. Сообщение 1. 113
Б. А. Арбузов и Н. П. Гречкин. Синтез 1,2-бензантрил-10-метилфосфиновой и 1,2-бенз-9-метилантрил-10-метилфосфиновой кислот . . . . 124
Б. П. Федоров и Н. В. Птицина. Исследование в области производных антрацена. Сообщение 10. Об относительной активности мезоуглеродных атомов антрацена и 9,10-дихлорантрацена в реакциях с окислителями . . . 124
Н. И. Шуйкин и Л. М. Феофанова. Превращения метилциклогексана и толуола в контакте с хлористым алюминием . . . . . 137
Я. Т. Эйдус, Н. Д. Зелинский, К. В. Пузицкий, Н. И. Ершов. О каталитической гидроконденсации окиси углерода с олефинами. Сообщение 7. Влияние концентрации окиси углерода на процесс гидроконденсации с пропиленом и н. бутиленом . . . . . 145
А. П. Мещеряков и Л. В. Петрова. Об отщеплении элементов галоидоводородных кислот от моногалоидопроизводных углеводородов ряда $C_nH_{2n+2}$ . . . . . 152
М. Г. Гоникберг, А. Е. Гаврилова, Б. А. Казанский. Изомеризация алканов в присутствии $AlCl_3$ под давлением водорода. Сообщение 1. Изомеризация н. гексана . . . . . 157
Л. Х. Фрейдлин, А. М. Левит. Кинетика дегидратации спиртов в присутствии трехзамещенного фосфата кальция . . . . . 163
М. Ф. Шостаковский, И. А. Чекулаева и Н. А. Герштейн. Синтез и превращения виниловых эфиров этаноламинов. Сообщение 2. Синтез аминоацеталей . . . . . 172
В. В. Коршак и С. В. Виноградова. Из области высокомолекулярных соединений. Сообщение 43. Значение ацидолиза в реакции полиэтерификации . . . . . 180
Е. Д. Каверзнева, В. И. Иванов и А. С. Салова. Химические превращения макромолекулы целлюлозы под влиянием окислителей. Сообщение 6. Присутствие в оксицеллюлозах группировок углекислых эфиров и их влияние на определение уроновых карбоксильных групп . . . 185

## ДИССКУССИИ

Г. В. Челинцев. Ответ критикам новой структурной теории . . . . . 190
А. Н. Несмеянов. О «контактных связях» и «новой структурной теории» 196

## ХРОНИКА

Совещание, посвященное проблеме связи между химическим строением и фармакологическим действием, как основе для изыскания новых лекарственных средств 201
Совещание по основным проблемам научной фотографии . . . . . 202

Т-00232 Подписано к печати 29.I 1952 г. Тираж 3300 экз. Зак. 1637
Формат бум. 70×108 1/16 Бум. л. 6 1/2 Печ. 17,81+2 вклейки Уч.-изд. л. 19,9

2-я типография Изд-ва Академии Наук СССР. Москва, Шубинский пер., д. 10

Цена 16 р.